SÉRIE A, N· 4648
N· D'ORDRE : 5495

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel DENOUX

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude structurale de l'oxydation du zirconium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

La diffraction des électrons lents

Soutenues le 7 décembre 1965 devant la Commission d'examen

MM. TRILLAT *Président*

BENARD, CURIEN } *Examinateurs*

SÉRIE A, N· 4648
N· D'ORDRE : 5495

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel DENOUX

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude structurale de l'oxydation du zirconium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

La diffraction des électrons lents

Soutenues le 7 décembre 1965 devant la Commission d'examen

MM. TRILLAT *Président*

BENARD, CURIEN } *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T évolution des êtres organisés
	PREVOST	T chimie organique
	WYART	T Minéralo.& cristallo
	TEISSIER	T zoologie
	MANGENOT	T biologie végé.(Orsay)
	AUGER	T physique quantique et relativité
	MONNIER	T physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T physique ENS
	CARTAN	T mathématiques ENS
	LAFFITTE	T chimie générale
	N...	T géométrie supérieure
	COULOMB	T physique du globe
Mle	COUSIN	T biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T chimie minérale
	BOCQUET	T zoologie
	KASTLER	T physique ENS
	EPHRUSSI	T génétique
	RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment. (Orsay)
	GAUTHERET	T biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T recherches physiques
	THOMAS A.	T biologie cellulaire
	ARNULF	T optique appliquée
	MORAND	T physique enseignement
	SOLEILLET	T physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp.des fluides
	DRACH	T zoologie
	QUENEY	T météo.& dynamique atmos.
	GALLIEN	T embryologie
	EICHORN	T botanique
	DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN
Mle	CAUCHOIS	T chimie physique
MM.	THELLIER	T physique du globe
	L'HERITIER	T biologie générale Orsay
	GRIVET	T radioélectricité Orsay
	PONCIN	T mécanique générale
	DU BREIL	T arith.& théorie des nombres
	QUELET	T chimie organique
	CAGNIARD	T géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T micropaléontologie
	JUNG	T géologie
	TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.
	WIEMANN	T chimie organ.& structu.
	JACQUINOT	T spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T théorie physique
	AMIEL	T chimie générale
	HOCART	T minéral.& cristal.
	J.P. MATHIEU	T physique optique
	COUTEAUX	T cytologie
	MAY	T zoologie
	CHOQUET	T théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T biologie végétale marine
	GUINIER	T physique des solides (Orsay)
	JOST	T physiologie comparée
	FORTET	T calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul dif.& intégral
	CHOUARD	T physiologie végétale
	MALAVARD	T aviation (technique aéron.)
	NORMANT	T synthèse organique
	BENARD	T chimie minérale
	BUVAT	T botanique ENS
	DUGUE	T statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végé-appli.
	MARECHAL	T Optique théo.& appli.
	KIRRMANN	T théories chimiques
	CHADEFAUD	T botanique
Mle	LE BRETON	T Physio de la nutrition
MM.	LELONG	T appli de l'ana à la géom.
	DEVILLERS	T anatomie & histo-compa.
	EHRESMANN	T topologie algébrique
	FRANCON	T physique SPCN
	GLANGEAUD	T géogra. phys. géol.
	DODEMENT	T mathématiques MGR
	PISOT	T technique math.de la physi.
	ROCH	T géologie
	SCHATZMANN	T astrophysique
	TERMIER	T géologie générale
	ZAMANSKY	T mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T génétique Orsay
	ROUTHIER	T géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T physique théorique
MM.	DIXMIER	T mathématiques MPC
	SOUCHAY	T chimie générale
	AIGRAIN	T électrotechn. généd.
	BRUSSET	T chimie systématique
M.	LEVY	T physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T chimie biologique
Mme	HUREL PY	T biologie végétale PCB
MM.	PANNETIER	T chimie générale
	BRUN	T mécanique des fluides I
	LEDERER	T chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T mathématiques (agrégа)
Mme	LELONG	T math.II ENS
M.	BELLAIR	T géologie SPCN
MM.	COTTE	T physique électricité
	DUBOIS J.E.	T chimie organique
	LAMOTTE	T zoologie ENS
	MICHEL A.	T chimie minérale Orsay
	OLMER	T énergétique générale
	ROUAULT	T électricité (Orsay)
	GAUTHIER	T mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T chimie physique
	BROSSEL	T physique atomique
	BUSER	T physiologie comparée
	CAMUS	T physio-végé.
	CASTAING	T Physique II thermo.(Orsay)
	CURIEN	T minéralo.& cristal.
	MOYSE	T physio-végé.(Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T évolution des êtres organisés
MM.	POSSOMPES	T zoologie
	PULLMANN	T chimie quantique
	TEILLAC	T physique nuc-et radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T bio-physico-chim.(Orsay)
	VILLE	T économétrie
	WILLEMART	T chimie PCB
	DODE	T chimie (Orsay)
	FREYMANN	T recherches physiques
	GUINOCHET	T biolo.végé.SPCN (Orsay)
	ROLLET	T chimie minérale
Mle	JOSIEN	T chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T électronique Orsay
	CHAPELLE	T physique I (Orsay)
	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)
	DENY	T mathé-géné-(Orsay)
	GERMAIN	T mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T géologie
	ALLARD	T chimie physique
	BERTHELOT	T physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T météor-et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T psycho-physio-
MM.	FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)
	JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay
	MAGAT	T physico-chimie des radio-éléments
Mle	QUINTIN	T électrochimie
MM.	MONOD	T chimie du métabolisme
	BENOIT	T physio.animale Orsay
	DE POSSEL	T analyse numérique
	CHARLOT	T chimie analytique
	LEMEE	T écologie végétale Orsay
	GUERIN	T chimie MPC Orsay
	CHATELET	T chimie PCB
	JEAN	T physio-nucléaire Orsay
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T zoologie Orsay
	BERTEIN	T électronique Orsay
	BOUISSIERES	T radiochimie
Mme	COUTURE	T thermo-et méca-physique
MM.	ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T biologie animale PCB
	SCHNELL	botanique tropicale
	STLANOWSKI	T physiologie végétale
	ACHER	T chimie biologique
	BAUDOIN	T biologie animale PCB
	BEAUMONT	biologie animale SPCN
	BLAMONT	géophysique ionosphère
	BOUREAU	T botanique
	CURIE D.	physique MGP
	DURAND DELGA	T géologie
	FREON	T chimie organique Orsay
	HELLER	T physiologie végétale
	TORTRAT	T calcul des probabilités
	CAILLEUX	T géologie SPCN
	MAGNAN	physique électricité
	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli-à la chimie théo-& à la phy-nucléaire
Mle	FOURCROY	biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et méca-céleste
Mle	VEIL	T physiologie générale
MM.	LWOFF	T micobiologie
	SIESTRUNCK	T Méca.phys.& experimentale
	LACOMBE	T métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T mécanique générale
	LESIEUR	T math.I (Orsay)
	MAZET	T méca-géné-(Orsay)
	CAIRE	géogra.physique et géo dynami
	COMOLET	méca-des fluides
	CORADOEUF	T physio-animale (Orsay)
	DELLOUE	T physique de l'exosphère
	GORENFLOT	botanique II (Orsay)
	HOUILLON	biologie animale PCB
	JULLIEN J.	chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T technique mathé.de la phys.Ors.
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T botanique II (Orsay)
MM.	BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T botanique (Orsay)
	KAHANE	T mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T math ENS féminines
	KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)
	THIRY	T méca-céleste
	ABELES	physique SPCN
	AMAT	T physique PCB
	AUBOIN	T géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
MM.	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T math.MPC
	BRUNN	T géologie historique Orsay
	CHABRAL	T physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T math.propé.
	D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)
	FURON	T géologie SPCN
Mme	GANS	T génétique
MM.	GENEVES	biologie végétale PCB
	GUILBERT	physique CUS Orléans
	HUPE	T pétrographie
	HOLLANDE	T biolo-géné-
	LIONS	T analyse numérique
	MAITTE	T chimie PCB
	MEYER	physique propé-
	NICOLAS	géologie appliquée
	PANIGEL	biologie générale
	RAVIER	pétrographie
	ROSEAU	T méca-théorique des fluides
	ROUBINE	électronique
	SILBER	T chimie PCB
	UEBERSFELD	T électronique
	YVON	T théories physiques
	HERVE	T mathématiques
	NERON	T math. MPC (Orsay)
Mme	FECKER WIMEL	T astrophysique
MM.	BALKANSKY	physique MPC
	LE CORRE	T électricité
	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	physique théorique (Orsay) des hautes énergies
	LEHMANN	T phys-exp-des hautes énergies
	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	biologie animale PCB
	BARRAUD	physiolo-cellulaire
	LIORET	physiologie végé-Orsay
	DARS	géologie structurale & géolo-appli-
	CAMEFORT	T botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T mécanique industrielle
	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
	ARNOUS	T physique théorique
	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
	MALLJAVIN	T math. propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	physique Exp.des Hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T mécanique théorique
	ROSCH	T astronomie
	GUY	T physique expérimentale
	LAZARD	math MPC
	MOREL Pierre	physique MPC
	ARSAC	programmation
	LEFEBVRE	chimie MPC
	CHAPEVILLE	biochimie
	BENOIT	physique CPEM
	RIO	chimie CPEM
	JAUZEIN	géologie ENS
	PREVOST Georges	BV CPEM
	PAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	chimie CPEM
Mle	FICINI	chimie CPEM
MM.	LEQUEUX	astronomie
	COHEN	physique MPC
	TAVERNIER	physique CPEM
Mme	ROIZEN	physique CPEM
MM.	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	physiologie
Mme	PETIT	BA CPEM
MM.	BROUSSE	géologie orsay
	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
	LEBERRE	zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	microbiologie (Orsay)
	de GENNES	physique des solides (Orsay)
	RIOU	physique nucléexp-Orsay
	CLAUSER	chimie biolo-Orsay
	CHEVALIER	physio-animale Orsay
	JANCOVICI	physique atomique Orsay
	FALK-VAIRANT	physique nucléaire Orsay
	FETIZON	chimie prépa. Orsay
	CERF	mathématiques Orsay
	LURCAT	physique
	RIGAUDY	chimie S.P.C.N.
	SIGWALT	chimie S.P.C.N.
	FOURNET	électricité générale
	COLLONGUES	chimie C.P.E.N.
	DUBERT	biochimie
	LAVOREL	biologie physico-chimique
	MOREL F.	physiologie comparée
	TALBOT	génétique chimique
Mme	NOUGAREDE	botanique
MM.	FRANCOIS	zoologie
	IVANOFF	océanographie physique
	CADIOT	chimie organique
	BARUCH	physique propédeutique
	NOZIERES	physique générale
	BOK	physique propédeutique
	SLONIMSKI	génétique

le secrétaire général

R. POULAIN

A Mes Parents

en témoignage d'affection
et de profonde gratitude

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A Ma Femme

A Mes Enfants

A M. J.J. TRILLAT

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

en hommage respectueux

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544307_0053

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S. à Bellevue, sous la direction de Monsieur le Professeur J.J. TRILLAT, membre de l'Institut, auquel je suis heureux de pouvoir exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour les conseils, les encouragements et l'aide qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Cette étude n'a pu être menée à bien que grâce à l'aide matérielle de la Compagnie PECHINEY. Je prie Monsieur D. BERNARD, Chef du service Recherches et Documentation de bien vouloir accepter le témoignage de ma profonde gratitude. Que Monsieur C. CRUSSARD, Directeur scientifique, veuille bien trouver ici ce même témoignage.

Je prie Monsieur P. VACHET, Directeur des Recherches Métallurgiques à la Compagnie PECHINEY, de bien vouloir accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance ; je tiens spécialement à le remercier de m'avoir facilité les contacts avec le Centre de Recherches Métallurgiques de Chambéry, dont je prie le Directeur Monsieur R. CHEVIGNY d'accepter l'expression de ma reconnaissance. Je n'aurais garde d'oublier la mémoire de Monsieur M. CROUTZEILLES qui facilita grandement le début de mes recherches par ses conseils.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur M. SALESSE, Chef du Département de Métallurgie au C.E.A., ainsi qu'à Monsieur H. CORRIOU, Chef du service de corrosion, pour toutes les facilités qu'ils m'ont accordées.

Que Messieurs les Professeurs J. BENARD et H. CURIEN veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce Jury.

Il me reste l'agréable devoir de témoigner ma gratitude à tout le personnel du Laboratoire de Rayons X. Autant que de la coopération scientifique -et là je ferai mention toute spéciale de Monsieur H. GERVAIS, Ingénieur, et de son équipe de l'atelier, ainsi que de Monsieur F. LECOEUVRE, physicien-adjoint- c'est de l'amitié partagée au long de ces années que je veux les remercier.

SOMMAIRE

Pages

- INTRODUCTION 13

CHAPITRE I. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES 15

A - Système zirconium - oxygène 15
A.1. Diagramme d'équilibre..... 15
A.2. Solution solide 15
A.3. Zircone..... 17

B - Structure et morphologie de la couche d'oxyde 18
B.1. Structure des films d'oxyde..... 18
B.2. Morphologie des films d'oxyde 19
B.3. Déformation du métal au cours de l'oxydation. 19

C - Cinétiques d'oxydation 20
C.1. Oxydation dans l'oxygène..... 20
C.2. Oxydation dans l'air..... 21
C.3. Autres milieux corrosifs..... 21

D - Mécanismes de l'oxydation..... 21

CHAPITRE II. EPITAXIE DU ZIRCONIUM SUR SUPPORTS CRISTALLINS..... 25

A - Elaboration des couches minces..... 25
A.1. Description de l'appareillage..... 25
A.2. Mode opératoire..... 25

B - Analyse des conditions expérimentales..... 28
B.1. Introduction..... 28

Pages

B.2. Nature du métal utilisé 28
B.3. Atmosphère résiduelle 28
B.4. Température et microrelief du récepteur 29
B.5. Vitesse de vaporisation 29
B.6. Variables aléatoires 30

C - Dépots épitaxiques de zirconium 31
C.1. Epitaxie sur le chlorure de sodium 31
C.2. Epitaxie sur le chlorure de potassium 39
C.3. Epitaxie sur la fluorine 39

D - Interprétation des résultats 42
D.1. Théories de la nucléation 42
D.2. Nucléation et épitaxie 45
D.3. Interprétation des résultats 46
D.4. Phénomènes de double diffraction 52

CHAPITRE III. ETUDE DE L'OXYDATION DES COUCHES MINCES VAPORISEES DE ZIRCONIUM 55

A - Oxydation des couches minces polycristallines 55
A.1. Oxydation dans l'air sous 10^{-5} mm Hg 55
A.2. Oxydation dans l'air à la pression atmosphérique 58
A.3. Oxydation dans l'oxygène 59

B - Oxydation des couches minces orientées 62
B.1. Couches minces déposées sur NaCl 62
B.2. Couches minces déposées sur fluorine 64

C - Interprétation des résultats 68

CHAPITRE IV. ETUDE DE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM A L'ETAT MASSIF 73

A - Détermination des conditions expérimentales 73
A.1. But de l'étude 73
A.2. Conditions expérimentales 73
A.3. Appareillage 75
A.4. Techniques expérimentales 76

Pages

B - Structure et morphologie des couches d'oxyde 79

B.1. Evolution de la structure en fonction de la température 79

B.2. Morphologie des couches d'oxyde 87

B.3. Relations d'épitaxie oxyde - métal 89

C - Conclusion 92

CHAPITRE V. MECANISMES STRUCTURAUX DE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM 95

A - Germination 95

A.1. Relations d'épitaxie 95

A.2. Mécanisme de la transformation 96

B - Croissance 99

- CONCLUSION GENERALE 101

INTRODUCTION

Le zirconium resta une curiosité de laboratoire durant le siècle qui sépare sa première apparition (BERZELIUS 1824) et la découverte en 1925 par J.H. de Boer et A.E. Van Arkel d'un procédé de fabrication industriel.

Jusqu'en 1948, il fut essentiellement utilisé dans l'industrie du vide pour ses remarquables propriétés d'absorbant, et en pyrotechnie en raison de son caractère violemment pyrophorique à l'état de poudre.

La mise au point d'un nouveau procédé de fabrication par W.J. Kroll et la découverte de sa faible section de capture des neutrons thermiques associée à de bonnes caractéristiques mécaniques ainsi qu'à une résistance élevée à la corrosion, ont conduit à l'utilisation du zirconium comme matériau de gainage des éléments combustibles dans les piles à uranium naturel en 1948. Depuis cette date les études relatives à l'oxydation et à la corrosion du zirconium se sont multipliées. Elles ont montré que si à basse température la couche d'oxyde était auto-protectrice, il n'en est pas de même à haute température où il apparait en quelques heures un phénomène de dégradation du film d'oxyde provoquant une accélération importante de la cinétique d'oxydation. Beaucoup de travaux sont consacrés à l'étude de ce phénomène, ainsi qu'à l'élaboration d'alliages en limitant les effets. Il en résulte que les données sur les cinétiques, la structure et la texture des couches épaisses d'oxyde sont nombreuses. Par contre les renseignements sur les toutes premières étapes de l'oxydation sont encore très fragmentaires.

Partant de cette remarque, nous nous sommes attaché à l'étude structurale des couches d'oxyde très minces marquant le début de la réaction d'oxydation. Le problème a été abordé par deux voies expérimentales différentes :

- Nous avons tout d'abord déterminé la structure de couches d'oxyde formées à partir de films minces de zirconium élaborés par vaporisation thermique. Ceci nous a d'ailleurs conduit à développer l'étude de l'épitaxie du métal sur différents supports cristallins.

- Nous avons formé des films minces d'oxyde sur des échantillons massifs de zirconium et développé leur étude par microscopie et diffraction électroniques en transmission. Ces considérations nous ont amené à diviser l'exposé de notre travail en cinq chapitres :

- Le premier chapitre résume les données actuelles sur l'oxydation du zirconium.

- Le second chapitre expose les résultats concernant l'épitaxie du métal sur différents supports cristallins et se termine par une interprétation théorique.

- Le troisième chapitre est consacré à l'oxydation des couches minces vaporisées.

- Le quatrième chapitre traite des premiers stades de l'oxydation du métal massif.

- L'interprétation des résultats fait l'objet du cinquième chapitre.

CHAPITRE I

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

L'examen du diagramme d'équilibre zirconium - oxygène et des travaux qui s'y rattachent servira d'entrée en matière à ce chapitre. Dans un second paragraphe nous examinerons la structure et la morphologie de la couche d'oxyde, ainsi que les déformations du métal au cours de l'oxydation. Nous exposerons ensuite les principaux résultats concernant les cinétiques d'oxydation dans l'oxygène, l'air, le gaz carbonique et l'eau. Un quatrième paragraphe traitera des mécanismes de l'oxydation.

Pour les travaux antérieurs à 1960 nous nous référerons fréquemment à la synthèse de D. Whitwham, J. Païdassi et J. Hérenguel parue dans : "Oxydation des métaux" de J. Bénard. (1)

A - SYSTEME ZIRCONIUM - OXYGENE.

A. 1. **Diagramme d'équilibre.**

Le diagramme d'équilibre établi par D. J. Mc Pherson et R. F. Domagala (2), précisé plus récemment par E. Gebhard et collaborateurs (3) met en évidence un domaine étendu de solution solide α et la présence d'un seul oxyde, la zircone ZrO_2 légèrement soluble dans cette phase α. (figure 1). La zircone peut présenter un écart à la stoechiométrie par déficit en ions oxygène allant jusqu'à $ZrO_{1,95}$ à 1 850 °C.

La mise en solution solide d'oxygène dans le métal provoque une augmentation de la température de transition $\alpha \longrightarrow \beta$ et de la température de fusion du métal. La solubilité limite de l'oxygène en phase α est de 30 atomes % (7 % en poids), et est voisine de 10 atomes % en phase β.

Le diagramme établi par E. Gebhard et collaborateurs met en évidence une transformation allotropique zircone monoclinique-zircone quadratique aux environs de 1 100 °C et, selon ces auteurs, le tracé de la limite de saturation de l'oxyde rend vraisemblable l'existence d'une forme cubique de la zircone, stable au-dessus de 1 550 °C. Il faut noter qu'une telle transformation quadratique-cubique n'a jamais pu être mise en évidence avec la zircone pure.

A. 2. **Solution solide.**

L'insertion d'oxygène dans le réseau hexagonal du zirconium, dont les paramètres sont a = 3,231 Å et c = 5,147 Å, provoque une dilatation de la maille qui affecte de façon différente les paramètres a et c. R. M. Treco (5)

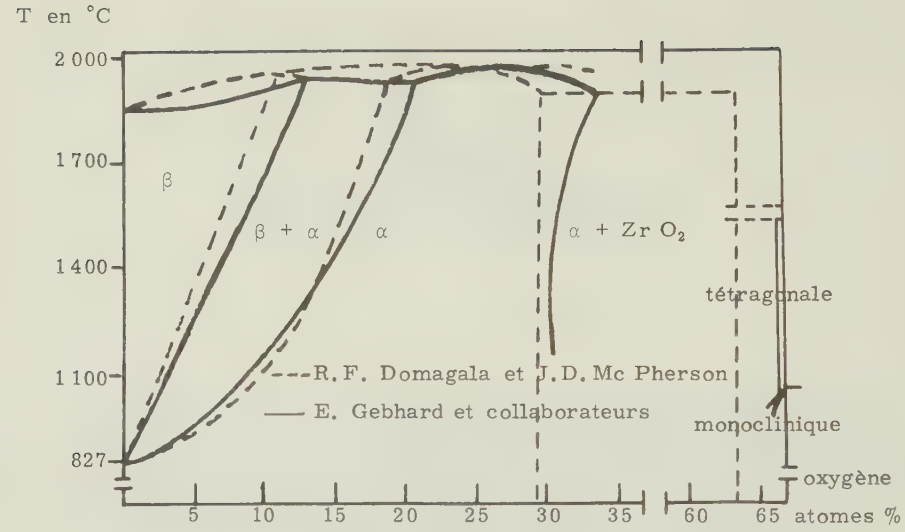


Figure 1 : Diagramme d'équilibre zirconium - oxygène.

a montré que le paramètre c augmentait plus vite que le paramètre a, et que pour les deux directions, la variation était linéaire en fonction de la teneur en oxygène dans le domaine étudié, c'est-à-dire jusqu'à 5 atomes % d'oxygène. B.D. Lichter (6) a précisé les lois de variation et donne les formules suivantes :

$$a = 3,23168 + 0,1099\ m$$

$$c = 5,14764 + 0,2077\ m$$

m = concentration d'oxygène en atomes %. a et c exprimés en Å.

Pour les teneurs supérieures en oxygène la dilatation de la maille a été étudiée par B. Holmberg et T. Dagerhamn (7). Ces auteurs montrent que jusqu'à 16 atomes % la loi de variation est quasi linéaire et que le rapport c/a reste sensiblement constant. Au delà de 16 atomes % l'évolution devient complexe comme le montre la figure 2. La valeur du paramètre a passe par un maximum pour la composition 20 atomes %, décroit rapidement jusqu'à la composition 28,5 atomes % puis demeure constante dans le domaine biphasé. Le paramètre c augmente continuement jusqu'à la valeur limite de la région à deux phases, la loi de croissance s'accélérant à partir de la teneur 20 atomes %. C'est à partir de cette teneur également que le rapport c/a croit pour atteindre un palier à 1,604 valeur voisine du compact idéal. Le zirconium n'est pas le seul métal ayant tendance à prendre une structure hexagonale idéale à la saturation en oxygène, puisque le même phénomène a été constaté avec le titane (8).

Pour des raisons purement dimensionnelles l'insertion des atomes d'oxygène ne peut se faire que par les interstices octaédriques [(9) et figure 19]. Pour la teneur particulière en oxygène correspondant à la composition Zr_3O il y a formation d'une solution solide ordonnée (7). Le diagramme d'équilibre présente d'ailleurs une particularité pour cette composition comme l'ont remarqué J. Debuigne et P. Lehr (10) ; les courbes de liquidus et de solidus sont en effet tangentes en un maximum commun où se produit la réaction liquide $\rightleftarrows$ solution solide α.

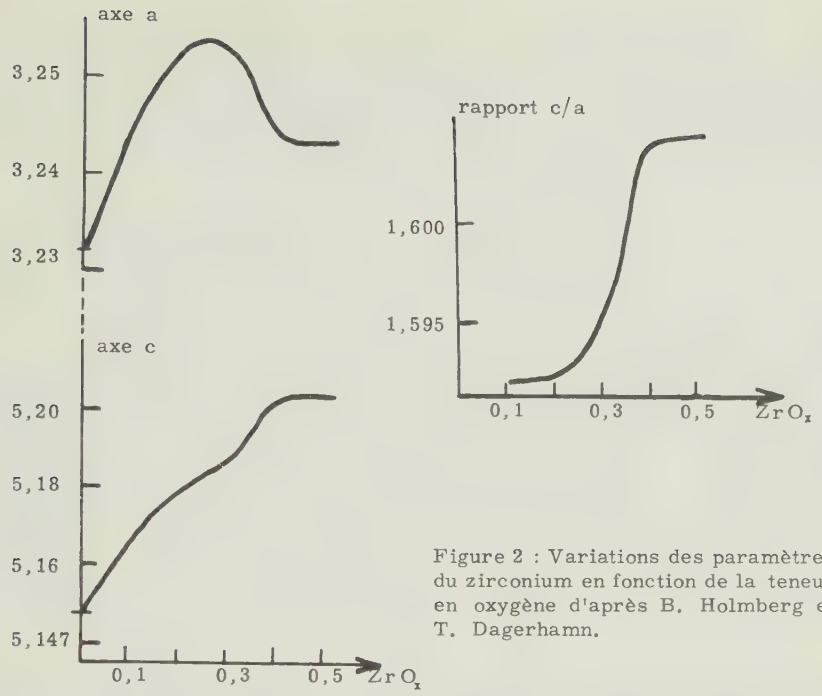


Figure 2 : Variations des paramètres du zirconium en fonction de la teneur en oxygène d'après B. Holmberg et T. Dagerhamn.

A. 3. **Zircone.**

La zircone se présente sous trois formes allotropiques dont la plus courante, stable à basse température, est la variété monoclinique. Suivant les auteurs et l'origine de la zircone la valeur des paramètres varie légèrement. Les données les plus récentes sont cependant bien concordantes et nous avons adopté celles de J.D. Mc Cullough et K.N. Trueblood (11) :

$$a = 5,147 \text{ Å}, \quad b = 5,210 \text{ Å}, \quad c = 5,311 \text{ Å}, \quad \beta = 99°15'.$$

Le groupe d'espace est P 2_1 / c. Les ions Zr^{4+} sont en position 4e et les ions O^{2-} sont répartis en deux familles également en position 4e. Le zirconium est heptacoordonné et les liaisons Zr-O varient entre 2,04 et 2,26 Å.

La variété monoclinique se transforme en variété quadratique aux environs de 1 100° C (12,13). La transformation est réversible mais avec un grand retard puisqu'on peut garder la zircone quadratique jusqu'à 850° C (14) ; elle s'effectue par un système de macles qui ne relâchent pas complètement les contraintes comme l'ont montré H. Curien et collaborateurs par rayons X (15) et J.E. Bailey (16) par microscopie électronique.

La forme quadratique ne peut pas être trempée (13), mais elle peut être stabilisée sous forme de solution solide avec un certain nombre d'oxydes (4)

L'existence d'une troisième variété allotropique de type cubique fluorine est très controversée (17), en particulier elle n'a jamais pu être mise en évidence sur la zircone pure (4). Cependant une irradiation aux neutrons rapides provoque une transformation partielle de la zircone monoclinique en

zircone cubique (18, 19, 20) dont la présence a également été signalée dans les couches d'oxyde formées anodiquement (21, 22). La zircone cubique est de toute façon instable à basse température. Par contre un grand nombre d'oxydes forment avec elle des solutions solides cubiques, stables dans de larges domaines de température. R. Collongues et collaborateurs (23, 24) ont étudié de tels systèmes binaires ou ternaires et J. Stocker (4) a dégagé les lois de stabilisation de la zircone, à savoir :

- Les oxydes de formule générale $MO_n (n \leqslant 2)$ dont le rayon ionique du métal est compris entre 0,4 Å et 1,1 Å forment avec la zircone des solutions solides cubiques présentant des lacunes dans le réseau des anions.

- Le diagramme d'équilibre de ces solutions solides présente un point eutectoïde.

- La solution solide est très stable si l'électronégativité du cation de l'oxyde d'addition est faible.

La zircone cubique résistant mieux que la zircone monoclinique aux dommages créés par irradiation (25), il serait intéressant de développer, en vue des applications nucléaires, des alliages dont l'oxydation conduirait à la formation de zircone cubique. Malheureusement les teneurs nécessaires en éléments d'addition sont beaucoup trop élevées. Le zirconium perd alors de son intérêt, car on augmente de façon prohibitive la section de capture aux neutrons.

B - STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDE. DEFORMATION DU METAL AU COURS DE L'OXYDATION.

B. 1. **Structure des films d'oxyde.**

Plusieurs travaux ont mis en évidence la présence de zircone cubique (26, 27, 28) et de zircone quadratique (1, 29, 30) lors d'oxydations ménagées du zirconium, le film d'oxyde restant toutefois composé essentiellement de zircone monoclinique. Il en est de même pour la plupart des alliages, cependant pour les fortes teneurs en élément d'addition, notamment le niobium, on observe une proportion non négligeable de phase cubique (25).

A.E. Bibb et R. Fascia (21) sur des monocristaux oxydés en milieu aqueux ainsi que R.J. Hussey et W.W. Smeltzer (32) dans l'oxygène ont étudié l'orientation relative de l'oxyde et du métal. Ils ont trouvé la relation d'épitaxie $(1\bar{1}1)$ monoclinique parallèle à (00.1) métal, et ont montré que certaines faces cristallines s'oxydaient plus rapidement que d'autres, la vitesse d'oxydation étant maximum pour les surfaces dont le plan est incliné d'une trentaine de degrés sur le plan de base de l'hexagone. Ceci est à rapprocher des travaux de J.P. Pemsler (33) qui a montré que la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le métal était également sensible à l'orientation des grains, cette vitesse étant maximum pour les plans inclinés d'une vingtaine de degrés sur le plan de base, toutefois les méthodes utilisées par cet auteur ne permettent pas une grande précision. L'influence de l'orientation des grains sur la croissance de l'oxyde peut être mise en évidence indirectement lors des premiers stades de l'oxydation. Il se forme en effet sur des échantillons polycristallins des teintes d'interférences variant d'un grain à un autre. [(29) et chapitre IV § A.2.]

La couche d'oxyde qui se développe après les premiers stades conduisant aux teintes d'interférences est noire (1, 21, 29) sa structure est monoclinique, elle est bien orientée sur le métal et sa composition est sous-stoechiométrique (34, 35, 36). Après un temps variable suivant la température, le milieu corrosif et la texture des échantillons, la couche devient blanche, elle est alors désorientée et sa composition est stoechiométrique (1, 35, 37). Les paramètres de la maille monoclinique sont identiques pour l'oxyde noir et l'oxyde blanc.

B.2. **Morphologie des couches d'oxyde.**

L'oxyde noir est compact et très adhérent au métal, l'interface métal-oxyde est plan quel que soit le milieu d'oxydation. Cette couche noire se fissure pour des temps d'oxydation plus ou moins longs selon la température et le milieu corrosif, par exemple quelques centaines d'heures dans l'eau surchauffée à 450°C, quelques heures dans l'air à 750°C et quelques minutes dans l'air à 1 000°C. A l'aplomb des fissures, il se développe des pustules blanches qui s'étendent progressivement à toute la couche. Il n'y a pas de relation entre les fissures et les joints de grains du métal (figure 3 et références 1 et 30). Pour des temps de maintien de quelques heures au-dessus de 700°C dans l'air ou le gaz carbonique, on observe des familles de fissures parallèles à l'interface métal-oxyde et curieusement la dimension de ces fissures va décroissant de l'interface métal-oxyde à l'interface oxyde-gaz oxydant (1, 29). Il faut noter que la couche d'oxyde blanche, si elle est très fissurée, n'est pas pulvérulente. Lors des oxydations dans l'air, il y a formation de nitrure à l'interface métal-oxyde, mais le phénomène de dégradation de l'oxyde (transformation noir - blanc et fissuration) reste étroitement associé aux pénétrations de l'oxyde (35).

Dans le cas de corrosion par la vapeur d'eau ou l'eau surchauffée, la morphologie de l'oxyde est peu différente, mais il apparait en plus des précipités d'hydrure dans le métal (38).

B.3. **Déformation du métal au cours de l'oxydation.**

La variation relative de volume qui accompagne la transformation du métal en oxyde est de 50 %. Il en résulte des contraintes considérables à l'interface métal-oxyde où le métal se trouve sous tension et l'oxyde sous compression. Diverses expériences montrent que le métal se déforme par fluage sous l'effet de ces contraintes, la température et la composition de l'atmosphère oxydante ayant une grande influence sur ce phénomène (1). La déformation n'apparait de toute façon qu'après la transformation noir - blanc. Un cas très particulier est celui des chauffages au-dessus de 1 000°C ; en effet pour cette température il n'y a aucune déformation plastique du métal lors de la dégradation (35), par contre on observe une fissuration simultanée de l'oxyde et de la zone de métal riche en oxygène. Ceci provient du fait qu'au delà de 1 000°C la diffusion de l'oxygène est très rapide, la zone de métal proche de l'interface est alors rapidement stabilisée en phase α (39), ce qui la rend très fragile et lui interdit toute déformation plastique (10).

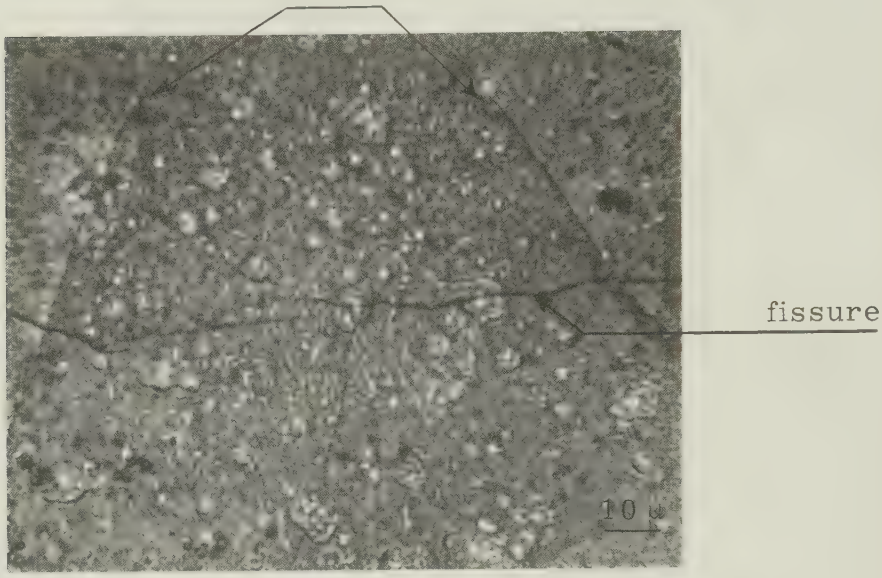


Figure 3 : Zirconium oxydé 8 h. à 850°C.

C - CINETIQUES D'OXYDATION

C.1. **Oxydations dans l'oxygène.**

Selon les auteurs la loi de croissance est cubique ou parabolique, aussi bien pour le zirconium pur que pour les alliages. E.A. Gulbransen et K.F. Andrew (40, 41) trouvent une loi cubique de 250°C à 600°C pour des échantillons polis mécaniquement et oxydés dans l'oxygène, alors que la loi est parabolique entre 400°C et 700°C pour des échantillons polis chimiquement. Au-dessus de 700°C et pour les deux types d'échantillons la cinétique présente des déviations à la fois par rapport à la loi cubique et par rapport à la loi parabolique. Ces auteurs mettent également en évidence un accroissement de la vitesse d'oxydation avec la pression d'oxygène (de 0,76 à 76 mm de Hg).

Plusieurs travaux récents ne font état que de lois quasi-paraboliques (30, 42, 43) de la forme $m^n = k\,t$ (m = gain de masse en mg/cm^2, t = temps en heures, k = constante, n = coefficient voisin de 2,3). G. Béranger et P. Lacombe (42) ont montré que cette valeur de n non entière n'était pas liée aux impuretés bien que W.M. Baldwin et collaborateurs (35, 39) fassent état d'une variation de n entre 2,18 et 2,3 selon la pureté du métal.

Après la dégradation de l'oxyde (transition noir - blanc), la loi de croissance devient linéaire. Pour des températures inférieures à 700°C le phénomène ne se produit qu'après une centaine de jours. Par contre à 900°C l'apparition de la loi linéaire est très rapide et G. Sainfort (44) a pu noter la succession suivante à 980°C : loi cubique entre 0 et 15 minutes, première

loi linéaire entre 15 et 60 minutes, seconde loi linéaire à pente plus accentuée au-delà de 60 minutes. L'auteur pense que la première loi linéaire est concomitante à la généralisation des pustules blanches sur tout l'échantillon, tandis que la seconde correspond au décollement de la couche d'oxyde (apparition des fissures parallèles à l'interface).

Pour la plupart des cinétiques les auteurs font état d'une déviation de la loi établie dans les premières minutes de la réaction.

C.2. **Oxydations dans l'air.**

Les cinétiques établies (1) répondent à une loi quasi-cubique en-dessous de 900°C et avant la dégradation. Contrairement à ce qu'on pourrait supposer l'oxydation dans l'air est plus rapide que dans l'oxygène pur et la dégradation du film noir y apparait en des temps beaucoup plus courts. La vitesse d'oxydation reste plus élevée dans l'air que dans l'oxygène après la dégradation. T. Maekawa et B. Ishii (45) ont étudié en détail cette dégradation et proposent un mécanisme tenant compte des données du système ternaire Zr - O - N.

C.3. **Autres milieux corrosifs.**

Les applications du zirconium dans les réacteurs ont entrainé l'étude de sa corrosion par le gaz carbonique, la vapeur d'eau et l'eau surchauffée.

En ce qui concerne l'oxydation en atmosphère de CO_2 une étude très récente de J.P. Guerlet et P. Lehr (29) a montré que la cinétique de corrosion ne répondait ni à une loi cubique, ni à une loi parabolique. La loi expérimentale peut en effet se mettre sous la forme $m^n = k\,t$ avec $n = 2,6$. La vitesse d'oxydation est un peu plus élevée que sous oxygène pur. La pureté du métal a une certaine influence puisque les auteurs ont montré que le zirconium Van Arkel résistait mieux à la corrosion que le zirconium Kroll.

Les phénomènes ne sont pas qualitativement différents lors de la corrosion par l'eau à 450°C ou la vapeur d'eau sous pression. Les cinétiques répondent à des lois quasi-cubiques avant la dégradation, linéaires ensuite. Le point de transition est souvent remplacé par une zone de transition (38).

D - MECANISMES DE L'OXYDATION

Actuellement on admet que l'oxydation du zirconium, du moins pour la formation de l'oxyde noir, résulte de la compétition de trois phénomènes simultanés :

- Diffusion de l'oxygène dans le métal.
- Formation de l'oxyde.
- Diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

Le schéma de la réaction d'après J. Belle et M.W. Mallett (46) est représenté figure 4. Le processus s'amorce par chimisorption d'oxygène :

$$Zr + 2O \text{ adsorbé} \longrightarrow Zr^{4+} + 2O^{2-}$$

Lorsque le film est formé, des lacunes anioniques apparaissent à l'interface métal oxyde par suite de la solubilité de l'oxygène dans le métal :

$$Zr + nO^{2-} \longrightarrow Zr^{4+} + nO(\text{dissous}) + n\,\square + (4 + 2n)e^-$$

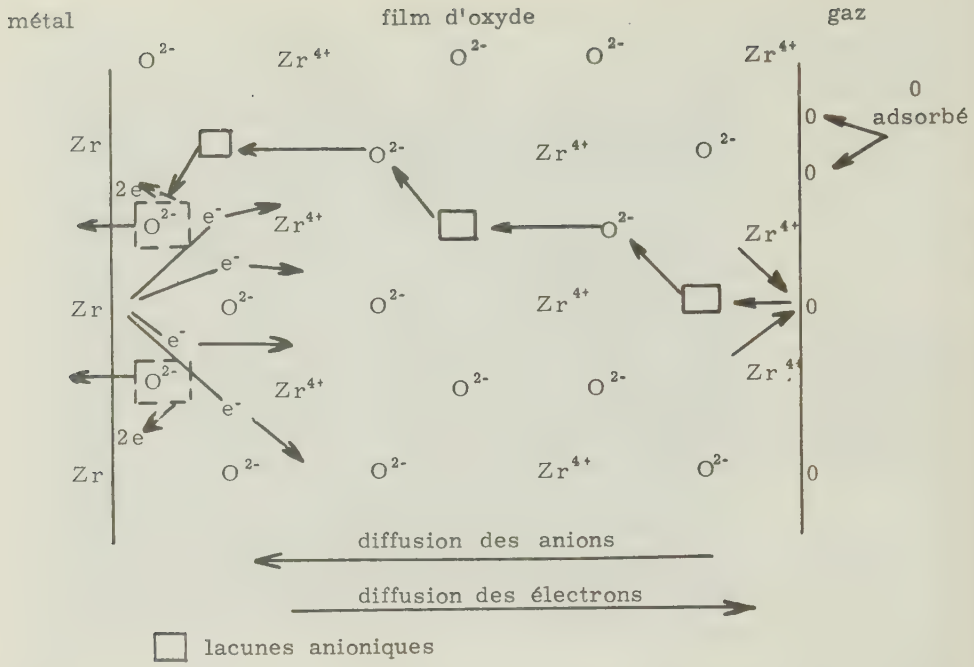


Figure 4 : Mécanisme de l'oxydation du zirconium d'après M. W. Mallet et W. M. Albrecht.

A l'interface oxyde gaz il se produit la réaction :

$$2O \text{ (adsorbé)} + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$

Il se crée alors un gradient de concentration en lacunes dans la couche d'oxyde permettant la diffusion de l'oxygène.

On peut avec ce schéma appliquer la théorie de C. Wagner et le calcul aboutit à l'établissement d'une loi parabolique (42).

Il est plus difficile d'expliquer la loi de croissance cubique fréquemment observée. Il a d'abord été suggéré que cette loi était due à la grande solubilité de l'oxygène dans le zirconium (47, 48) et les travaux de W. G. O'Discroll et collaborateurs (49) semblaient le confirmer. Ces auteurs ont en effet montré que le coefficient n des lois cinétiques était plus faible dans le cas de l'oxydation de solutions solides homogènes Zr - O que dans le cas du métal pur. Mais K. A. Sense (50) a démontré que la grande solubilité de l'oxygène dans le zirconium était une condition insuffisante pour aboutir à une loi cubique, si le coefficient de diffusion dans le métal était indépendant de la concentration comme le supposent les théories que nous venons d'esquisser.

W. W. Smeltzer et collaborateurs (51) ont proposé une autre explication. La loi cubique serait un stade transitoire à l'établissement d'une loi parabolique. Ils se basent sur les hypothèses suivantes : la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde se fait à la fois en volume et par les chemins de moindre résistance et ce second mode de diffusion devient progressivement moins important quand l'épaisseur de la couche croit. Ils établissent alors une équation semi-

empirique de diffusion qui permet d'aboutir à une loi parabolique en partant d'une loi cubique. De telles transitions ont été effectivement trouvées sur certains alliages de zirconium par R.D. Misch et C. Van Drunen (52) qui proposent, eux, une explication toute différente. Ils supposent que le processus de diffusion dans l'oxyde décroit quand la contrainte de compression exercée sur le film croit. Ils introduisent la valeur de cette contrainte dans l'équation exprimant la loi de croissance et suivant la fonction reliant la contrainte à l'épaisseur ils retrouvent les diverses lois de croissance.

Les cinétiques d'oxydation ne distinguent pas l'oxygène contribuant à la formation de l'oxyde, de l'oxygène passant en solution dans le métal. En mesurant l'épaisseur de la couche d'oxyde et en supposant que sa composition est stoechiométrique, on peut séparer les deux phénomènes. Ainsi G. Béranger (53) a montré que la cinétique de diffusion de l'oxygène dans le métal répondait à une loi parabolique. De telles cinétiques permettent de calculer les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le métal et l'oxyde et d'en déduire des énergies d'activation. Le calcul de ces énergies d'activation montre que le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le métal semble dépendre de la température. Par exemple J. Debuigne et P. Lehr (30) ont trouvé des énergies d'activation de 59,7 Kcal/mole et 35 Kcal/mole respectivement au-dessus et au-dessous de 700°C. D'autres auteurs (53, 54) donnent des énergies d'activation semblables et signalent également la présence de deux droites d'Arrhénius. Pour expliquer ce double mécanisme on admet généralement que la diffusion s'effectue par les joints de grains à basse température et en volume à haute température. En étudiant le profil de raies de diffraction X, G. Sainfort et collaborateurs (55) ont donné une preuve de la diffusion aux joints à basse température. S. Aronson (6) suggère également un mécanisme de diffusion aux joints pour expliquer que l'énergie d'activation pour la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, non stoechiométrique et à l'état massif, est plus grande que celle déduite des cinétiques d'oxydation du zirconium.

L'interprétation de la loi linéaire qui apparait après la dégradation est encore très qualitative. K. Osthagen et P. Kofstad (57) pensent que la dégradation est liée à une valeur limite de la saturation en oxygène de la zone du métal proche de l'interface, mais J.P. Pemsler (58) a montré par des mesures de microdureté que la concentration en oxygène dans cette zone n'était pas uniforme. E.W. Haycock (59) a proposé une théorie permettant le passage d'une loi parabolique à une loi linéaire en supposant qu'il existe une couche-barrière compacte au contact du métal suivie d'une couche d'oxyde suffisamment poreuse pour n'offrir qu'une résistance insignifiante au passage du gaz vers la surface de la couche compacte. Il suppose, dans le cas où la couche compacte et la couche poreuse ont la même composition chimique et la même structure, que le film poreux se développe à partir d'un film compact par un phénomène de recristallisation.

La plupart des auteurs s'accordent sur le fait que la dégradation du film compact d'oxyde est liée aux contraintes engendrées par la variation de volume considérable qui accompagne la transformation du métal en oxyde. L'origine des premières fissures reste difficile à déterminer. Il ne semble pas qu'il faille l'attribuer à un changement de structure de l'oxyde, car si on a bien mis en évidence de la zircone quadratique à l'interface métal-oxyde, la structure du film est essentiellement monoclinique bien avant l'apparition des premières fissures.

Un autre problème important est également non résolu ; la formation de l'oxyde noir ne s'accompagne d'aucune déformation du métal (§ B.3.), il

est donc difficile d'admettre que la dilatation de l'oxyde est isotrope. On en vient alors à supposer que la dilatation se fait normalement à la surface libre et ceci implique une certaine diffusion des ions zirconium dans l'oxyde (1). Le mécanisme de l'oxydation ne serait plus alors purement sous le contrôle de la diffusion de l'oxygène comme on l'a supposé jusqu'à présent.

CHAPITRE II

ÉPITAXIE DU ZIRCONIUM SUR SUPPORTS CRISTALLINS

L'obtention de dépôts minces, métalliques ou semi-conducteurs, par condensation d'une phase vapeur sur un support cristallin est une technique qui se développe rapidement depuis quelques années. Les problèmes théoriques posés par la nucléation et la croissance de ces dépôts sont forts complexes et de très nombreux résultats expérimentaux restent inexpliqués. Cependant les théoriciens ont élaboré des modèles qui permettent des interprétations qualitatives. Nous utiliserons un de ces modèles pour expliquer les différents types d'épitaxie du zirconium que nous avons mis en évidence sur le chlorure de sodium et la fluorine.

A - ELABORATION DES COUCHES MINCES

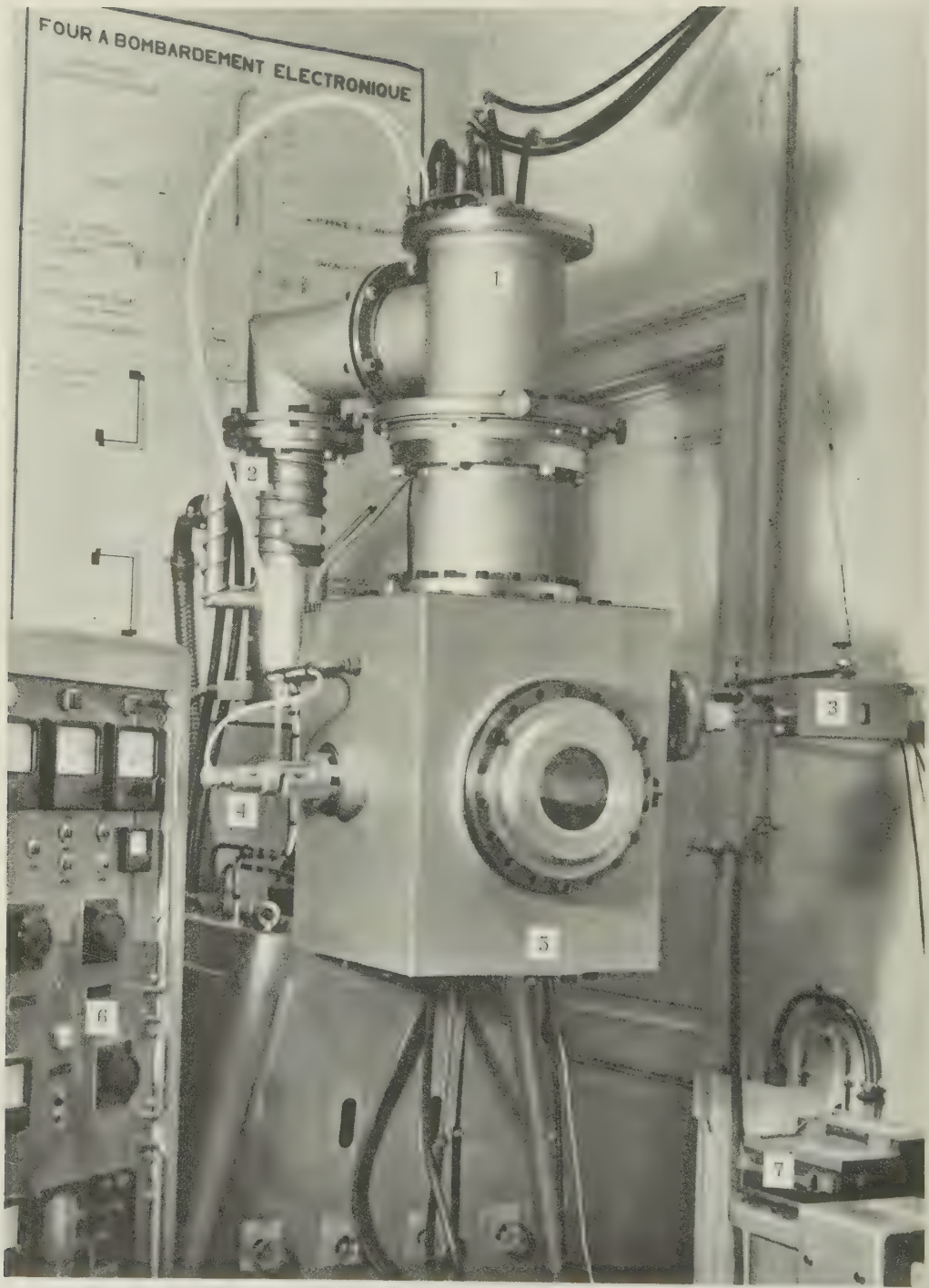
A.1. **Description de l'appareillage.**

La vaporisation du métal est effectuée par bombardement électronique. L'appareil utilisé est représenté figure 5. Il se compose essentiellement d'un canon à électrons de 3 Kw équipé d'un groupe de pompage autonome, et d'une enceinte de travail. Le vide est réalisé dans le canon et dans l'enceinte par des systèmes classiques pompe primaire, pompe à diffusion d'huile, piège à azote liquide. L'automatisme des commandes est très élaboré et aucune servitude de réglage ne vient entraver la bonne reproductibilité des expériences.

Le métal à vaporiser est disposé dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau. Les sels récepteurs sont maintenus par des cavaliers en acier inoxydable sur la platine d'un microfour dont la résistance chauffante est en tungstène. La température du four est mesurée par un couple BTE/CTE disposé sur la plaque arrière (figure 6). Un cache mobile permet de masquer le début de la vaporisation. Les figures 6 et 7 montrent respectivement la disposition relative du canon, du creuset et du récepteur, et le microfour.

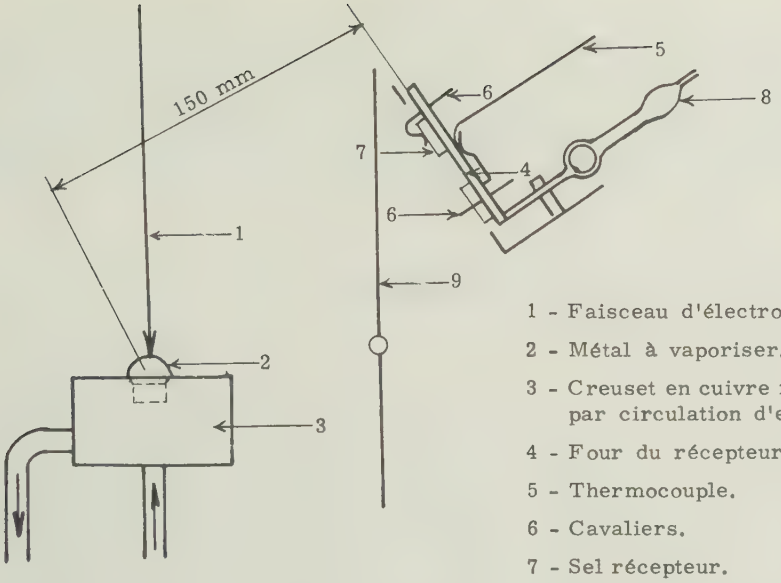
A.2. **Mode opératoire.**

Après obtention du vide limite de 10^{-6} mm Hg dans l'enceinte, on effectue un dégazage du métal en le chauffant par bombardement électronique à la limite de la vaporisation pendant une dizaine de minutes ; on procède ensuite à une vaporisation préliminaire qui assure une absorption appréciable des gaz résiduels. Durant ces opérations le cristal récepteur est protégé par



1-canon à électrons
2-pompage canon
3-jauge topatron
4-jauge à ionisation
5-enceinte de travail
6-bâti de commande
7-thermocouple

Figure 5 : Vue d'ensemble du canon à électrons.



1 - Faisceau d'électrons.

2 - Métal à vaporiser.

3 - Creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau.

4 - Four du récepteur.

5 - Thermocouple.

6 - Cavaliers.

7 - Sel récepteur.

8 - Pinces d'alimentation du four.

9 - Cache mobile.

Figure 6 : Représentation schématique de l'ensemble émetteur récepteur.

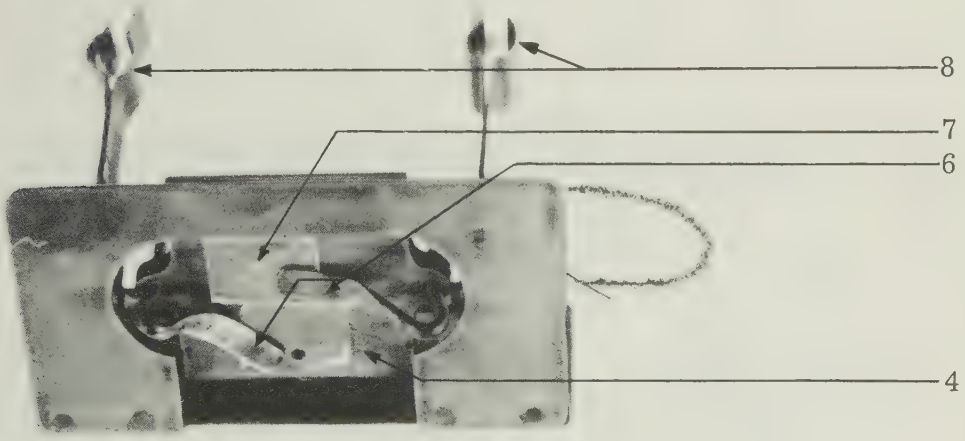


Figure 7 : Microfour du récepteur.

le cache mobile. Le récepteur est dégazé pendant 15 minutes à 450° C avant d'être ramené à la température choisie pour l'expérience. Ce préchauffage assure un nettoyage efficace de la surface du sel et favorise l'épitaxie (60, 61).

Les couches minces déposées sur NaCl ou KCl sont décollées sur l'eau et recueillies sur grille de cuivre ou de nickel. La fluorine étant pratiquement insoluble dans l'eau et le zirconium en couche mince très sensible aux acides, nous avons dû arracher le métal à l'aide de scotch. Celui-ci est ensuite dissous dans le chloroforme et les préparations sont recueillies sur grille de cuivre ou de nickel. Dans le cas de dépôts très minces on procède à une consolidation par vaporisation de carbone, avant la dissolution dans le chloroforme.

B - ANALYSE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

B.1. **Introduction.**

La nucléation et la croissance épitaxiques d'un dépôt métallique sur un cristal ionique est un phénomène complexe mettant en jeu un très grand nombre de facteurs plus ou moins interdépendants. Nous citerons parmi les principaux : la nature, la microgéométrie et la température du sel récepteur ; la pression et la composition de l'atmosphère résiduelle ; la vitesse de vaporisation (61). La séparation de toutes ces variables exige un nombre élevé d'expériences dont les conditions doivent être définies avec soin si on veut en déduire des données confrontables avec la théorie. Nous allons donc examiner successivement les paramètres que nous avons pu fixer ou mesurer, puis nous énumérerons sous la rubrique "variables aléatoires" les facteurs dont nous ne sommes pas maître.

B.2. **Nature du métal utilisé.**

Nous avons employé généralement du zirconium Van Arkel, toutefois pour l'élaboration des couches polycristallines de nos premiers essais nous ne disposions que de zirconium Kroll, aussi les expériences réalisées avec ce matériau seront-elles spécialement signalées au chapitre III. L'analyse des deux qualités de métal est la suivante (impuretés exprimées en parties par million) :

Impuretés	Cr	Mn	Ni	Mg	Fe	Si	Al	Ca	Ti	B	Na	Li	Cu	N	O	H	Hf
Kroll	-	-	-	-	90	5	50	-	10	-	-		8	25	650	50	200
Van Arkel	2	2	2	2	5	8	10	10	10	0,4	0,4	0,4	4	14	50	18	-

B.3. **Atmosphère résiduelle.**

Le vide limite dans l'enceinte avant la vaporisation est de 10^{-6} mm Hg. L'analyse des gaz résiduels a été effectuée avec un tube "Topatron". Nous avons obtenu les résultats suivants en pressions partielles :

N_2 : 2 10^{-7}	- O_2 : 10^{-8}	- H_2O : 7 10^{-7}	- CO_2, C_3H_8 : 10^{-8}

B.4. **Température et microrelief du récepteur.**

La température mesurée par le thermocouple (figure 6) est celle de la paroi chauffante sur laquelle le sel récepteur est maintenu par la pression des cavaliers. Bien que le contact ainsi réalisé soit bon, la température à la surface externe du sel est légèrement inférieure à celle mesurée sur la plaque. En disposant un second thermocouple entre la face externe du sel et le cavalier on peut donner un ordre de grandeur du gradient thermique à l'équilibre. A 450°C on trouve en moyenne un gradient de 15°C.

Le dégazage du récepteur à 450°C produit sur le sel un faciès d'attaque thermique dont les figures 10 et 11 donnent les aspects caractéristiques. Les deux photographies sont en réalité des répliques zirconium du sel, mettant en évidence le phénomène de décoration des accidents microgéométriques par le métal vaporisé découvert par C. Sella et P. Conjeaud (62).

B.5. **Vitesse de vaporisation.**

La vaporisation ne peut s'effectuer que dans l'espace libre au-dessus du creuset (figure 6). Nous admettrons que l'émission est isotrope dans cet espace. De plus la distance creuset - récepteur étant grande (150 mm) vis-à-vis des dimensions de la source (15 mm^2), on assimile celle-ci à une source ponctuelle. D'autre part la surface du récepteur (voisine de 1 cm^2) étant petite vis-à-vis de la distance émetteur - récepteur, on peut supposer que l'épaisseur du dépôt est uniforme (63). Dans ces conditions la masse de métal qui arrive sur le récepteur par unité de temps est donnée par la relation :

$$m = \frac{M}{4 \pi r^2} S \quad (1)$$

M : masse de métal vaporisée dans l'unité de temps.

r : distance émetteur - récepteur.

S : surface du récepteur en unités cohérentes.

Il faut maintenant envisager deux cas :

- Toutes les particules incidentes se fixent sur la surface. L'épaisseur du film formé par unité de temps est alors :

$$\boxed{e = \frac{M}{4 \pi \rho r^2}} \quad (2)$$

ρ : densité du métal.

- Toutes les particules qui arrivent sur le récepteur ne se fixent pas, mais un certain nombre est réémis en phase vapeur. L'épaisseur du film est alors par unité de temps :

$$e_2 = \beta e_1 \quad (3)$$

β : coefficient de collage.

Les quantités e_1 et e_2 mesurent en fait le nombre de particules incidentes et le nombre de particules condensées, ces quantités sont respectivement appelées vitesse de vaporisation et vitesse de condensation. Le coefficient qui les relie est dit coefficient de collage. Nous étudierons le sens physique de ces grandeurs au paragraphe D. 1. de ce chapitre.

Si la vaporisation est effectuée pendant un temps t, l'épaisseur théorique du film condensé est d'après (2) :

$$e_t = \frac{M}{4\ \pi\ \rho\ r^2}\ t.$$

Par pesée du métal avant et après vaporisation on peut facilement déterminer e_t donc e_1. En utilisant un faisceau de 2 Kw/cm² pendant 20 secondes, et en moyenne sur cinq essais, nous avons trouvé :

$$\boxed{e_1 = 15\ \text{Å/s} \pm 3\ \text{Å/s}}$$

Par pesée du récepteur on accède à e_2 donc théoriquement à β que nous avons trouvé très voisin de 1 pour un récepteur constitué d'une lame de verre à la température ambiante. Toutefois cette détermination est peu précise.

Le choix de la vitesse de vaporisation, que nous venons de déterminer, nous a été dicté par des raisons d'ordre pratique. En effet, pour les observations en microscopie et diffraction électroniques, l'épaisseur des couches de zirconium ne doit pas dépasser quelques centaines d'Angstroms, ce qui entraine des temps de vaporisation de quelques secondes si la vitesse de vaporisation est supérieure à 100 Å/s. Dans ces conditions notre appareillage ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles. D'autre part le domaine des vitesses inférieures à 10 Å/s ne peut être utilisé en raison du vide limite insuffisant, car il y a une interaction importante entre l'atmosphère résiduelle et le métal. Les vitesses de vaporisation lentes étant favorables à l'étude de la germination des dépôts, nous avons choisi une vitesse aussi faible que possible (15 Å/s) compte tenu de la limitation due aux gaz résiduels. Pour la vitesse de vaporisation choisie l'interaction métal-gaz résiduels n'est toutefois pas nulle, il ne se forme pas d'oxyde sous la forme habituelle de zircone, mais les diagrammes du métal présentent fréquemment des interférences supplémentaires définissant une maille rhomboédrique de paramètres a = 3,53 Å, α = 57°15'. La symétrie rhomboédrique est celle des oxynitrures de zirconium les plus oxygénés, mais les paramètres ne coïncident pas avec ceux que nous avons déterminés pour le composé inconnu. D'autre part les raies supplémentaires les plus intenses correspondent également à des réflexions de l'hydrure de zirconium de structure C.F.C.. L'analyse de l'atmosphère résiduelle durant la vaporisation ayant montré que le taux de vapeur d'eau diminuait fortement durant la formation du dépôt, l'hypothèse de la formation d'hydrure n'est pas à exclure. Il ne nous a pas été possible de choisir entre les deux interprétations que nous venons d'envisager.

B.6. **Variables aléatoires.**

- *Liées au metal.* La variation du taux d'impuretés au cours des vaporisations successives est inconnue.

- *Liées au récepteur.* Le chlorure de sodium et la fluorine sont des cristaux synthétiques dont nous ne connaissons ni le taux d'impuretés, ni la densité de défauts. Les clivages utilisés provenant tous d'un même lot, on admet que ces grandeurs restent constantes dans toutes nos expériences.

- *Liées à l'atmosphère résiduelle.* Nous venons de voir que la composition de l'atmosphère résiduelle variait au cours de la vaporisation. Pour limiter les effets de cette variation, le sel est masqué au début de la vaporisation jusqu'à ce que la composition de l'atmosphère soit sensiblement constante, mais ce n'est qu'une approximation, peu reproductible d'ailleurs,

et qui n'élimine pas l'hypothèse de la formation d'hydrure par décomposition de la vapeur d'eau.

- *Liées au mode opératoire.* Les dépôts sur NaCl doivent être détachés rapidement de leur support, car en contact avec le sel ils s'oxydent spontanément à l'air ambiant.

C - DEPOTS EPITAXIQUES DE ZIRCONIUM

C.1. Epitaxie du zirconium sur le chlorure de sodium.

Nous avons étudié la structure et la morphologie des dépôts de zirconium sur NaCl en fonction de la température du sel dans les conditions fixées aux paragraphes précédents.

C.1.1. Température du récepteur 20°C.

Les dépôts sont polycristallins avec parfois de légers renforcements sur les anneaux indiquant un début de structure fibreuse. Ces renforcements sont toutefois trop étendus angulairement pour que l'on puisse définir un axe de fibre (figure 8).

C.1.2. Température du récepteur 100°C.

C.1.2.1. Etude structurale.

A 100°C il apparait une structure fibreuse autour d'un axe [100] du métal disposé parallèlement au plan de la préparation (figure 9). La structure fibreuse est en réalité double et correspond à deux familles de cristallites :

$$1^{ère} \text{ famille} : [100]_{métal} // [110]_{sel}$$

$$2^{ème} \text{ famille} : [100]_{métal} // [1\bar{1}0]_{sel}$$

Pour établir ces relations d'épitaxie on utilise comme récepteur un sel clivé suivant des plans (100) sur toutes ses faces. La couche complète de zirconium est recueillie sur une grille de façon que le bord de la préparation (parallèle à une direction [100] du sel) soit parallèle à un axe du film photographique lorsque la préparation est mise dans le diffracteur ; il suffit alors de mesurer l'angle entre cette direction repérée sur le cliché et l'axe de fibre pour en déduire la relation d'épitaxie.

C.1.2.2. Etude morphologique.

Les grains ont des dimensions de l'ordre de 500 Å (figure 15). L'influence de la microgéométrie du sel est particulièrement nette sur ces couches fibreuses comme le montrent les figures 12 et 13. Les contrastes de la figure 12 (épaisseur de la couche 200 Å) peuvent s'expliquer de la façon suivante : les lignes telles A, B, C sont constituées par des marches d'attaque thermique analogues aux marches M de la figure 10 et sont décorées par nucléation sélective ; ces lignes sont séparées par des plateaux P analogues à ceux des figures 10 et 11, ces plateaux, de hauteurs différentes, étant raccordés par des faciès tel F figure 11 ; lorsque l'on sépare la couche mince du sel elle est déformée à ces endroits de raccordement et il en résulte les contrastes G, H, I de la figure 12. On note en outre sur cette

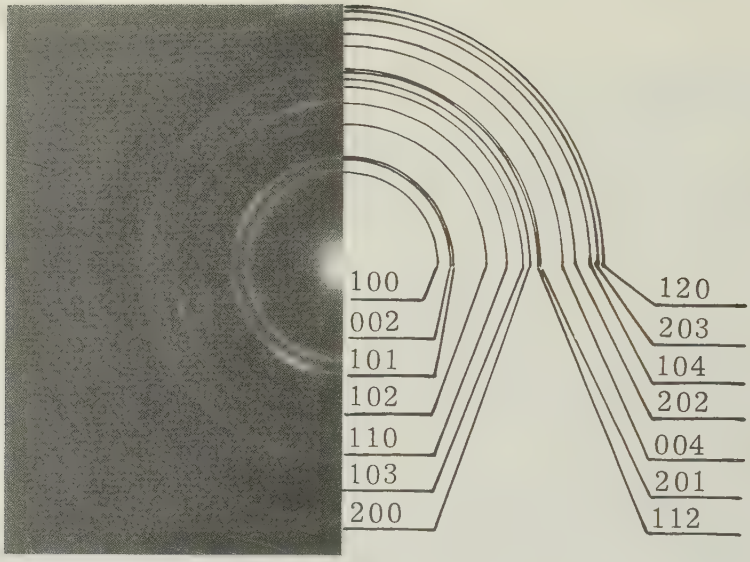
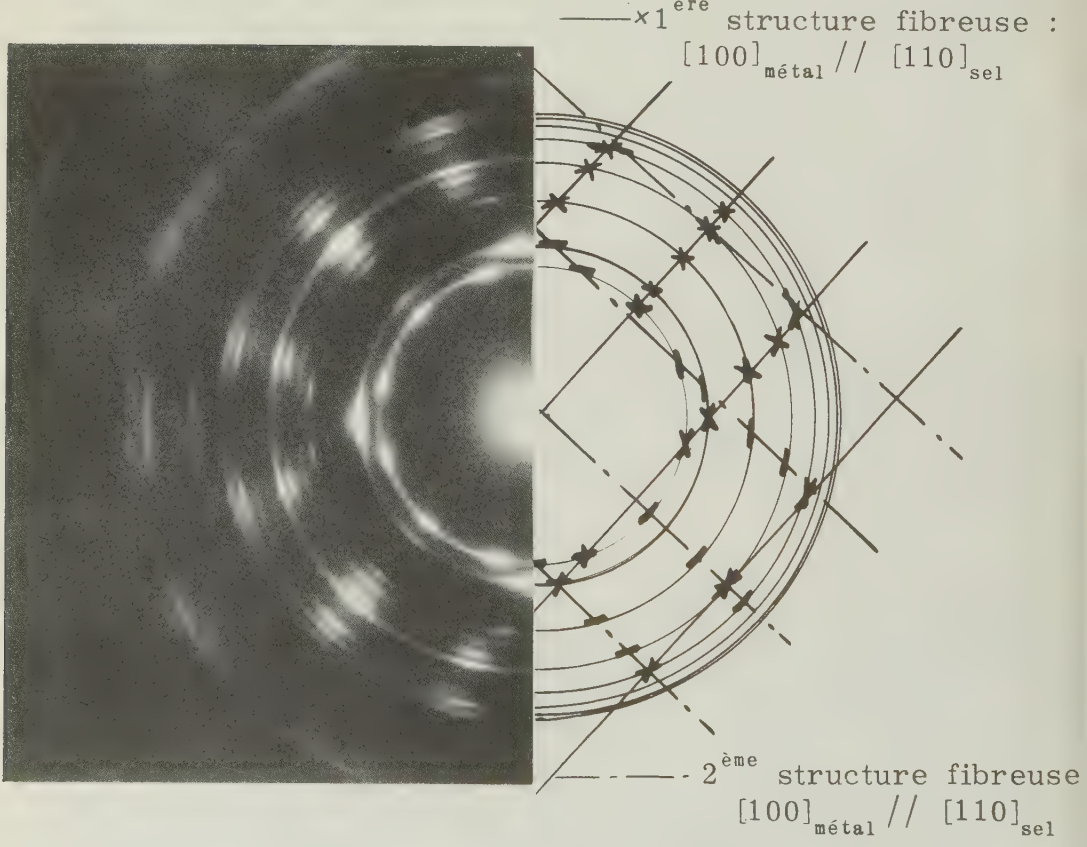


Figure 8 : Zirconium déposé sur NaCl à 20°C.



La direction $[100]_{métal}$ est celle du réseau direct, elle est parallèle à la direction [110] du réseau réciproque.

Figure 9 : Zirconium déposé sur NaCl à 100°C.

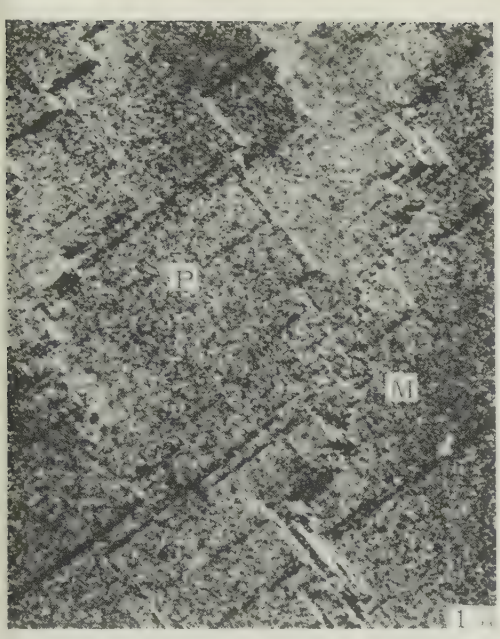


Figure 10 : Face (001) de NaCl attaquée thermiquement à 450° C. Réplique directe par la couche de zirconium. Effet de décoration.

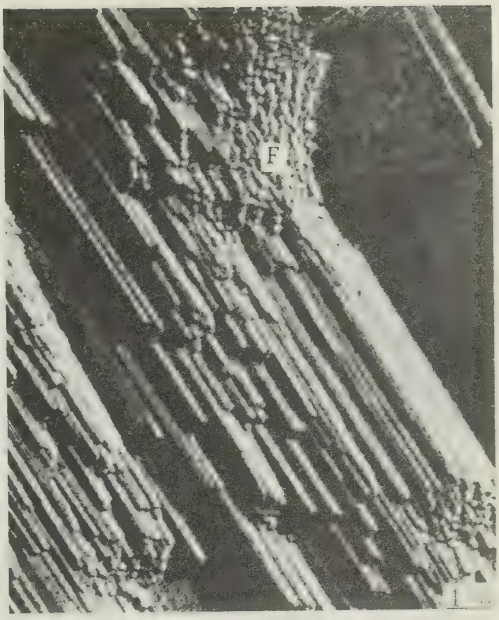


Figure 11 : Identique à la figure 10.

Figure 12 : Effet du microrelief du sel sur la morphologie d'une couche de zirconium de 200 Å, déposée à 100° C.

Figure 13 : Effet du microrelief sur une couche de 500 Å d'épaisseur.

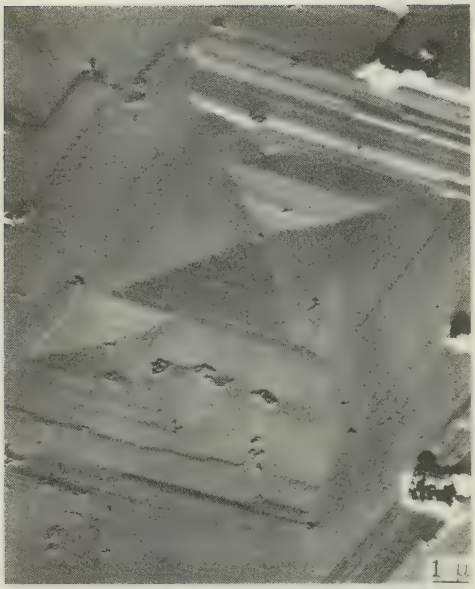


Figure 14 : Microrelief d'une face (001) de NaCl attaquée thermiquement une heure à 450° C.

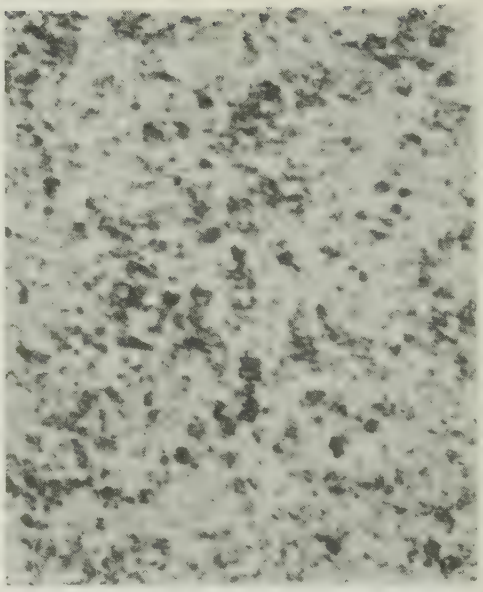


Figure 15 : Zirconium déposé sur NaCl à 100° C.

même figure aux points K et L, ainsi qu'aux points E et D de la figure 13, des pyramides plus ou moins déformées qui sont l'empreinte d'un début d'attaque thermique des plateaux. En effet le microrelief du sel passe de l'aspect représenté par les figures 10 et 11 au faciès plus complexe de la figure 14 constitué par un enchevètrement de pyramides lorsque l'on poursuit l'attaque thermique une heure à 450° C.

Lorsque l'épaisseur des couches augmente, les reliefs d'attaque thermique ne sont plus visibles individuellement, il subsiste seulement des contrastes dus aux différences d'épaisseur comme le montre la figure 13 correspondant à un dépôt de 500 Å. La figure 16 résume schématiquement, en fonction de l'épaisseur du dépôt, les différents aspects du contraste introduit par le microrelief du sel récepteur.

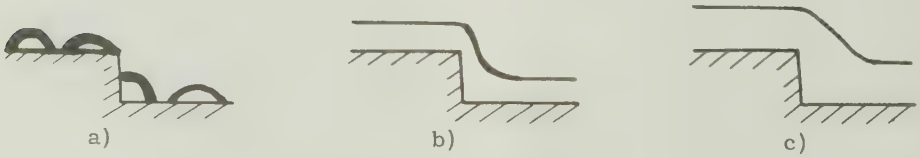


Figure 16 : Schéma montrant l'évolution du contraste aux marches d'attaque thermique lorsque l'épaisseur du métal augmente.

a) correspond aux figures 10 et 11.
b) correspond à la figure 12.
c) correspond à la figure 13.

C.1.3. Température du récepteur 200°C.

C.1.3.1. Etude structurale.

A partir de 200°C et jusqu'à 350°C on observe deux familles de cristallites d'orientation $(0\bar{3}.4)_{métal}$ // $(001)_{sel}$ ayant leurs axes [100] perpendiculaires. Figures 17 et 18. Les relations d'axe entre les cristallites et le sel sont :

1ère famille : $[100]_{métal}$ // $[110]_{sel}$ et $[243]_{métal}$ // $[1\bar{1}0]_{sel}$

2ème famille : $[100]_{métal}$ // $[\bar{1}10]_{sel}$ et $[243]_{métal}$ // $[110]_{sel}$

La structure n'est pas rigoureusement monocristalline, les cristallites présentent une désorientation de ± 10° autour de $[100]_{métal}$ par rapport à la position moyenne. Le schéma de la figure 19 montre que cette oscillation correspond à des cristallites dont le plan parallèle au sel est compris entre $(0\bar{1}.1)$ et $(0\bar{1}.2)$. P. Conjeaud (64, 65) avait signalé le même phénomène dans le cas du titane.

C.1.3.2. Etude morphologique.

La dimension des grains est voisine de 0,1 µ aussi est-il difficile de distinguer les défauts internes de ces grains (figure 20). Quelques contrastes de franges, très nets, sont dûs à des phénomènes de moiré entre des cristallites se recouvrant partiellement. Par exemple pour des cristaux d'orientation $(0\bar{3}.4)$ ayant leurs axes [100] perpendiculaires le pas théorique du moiré est :

$$d = \frac{d_{102} \cdot d_{110}}{d_{102} - d_{110}} = 11 \text{ Å}$$

Expérimentalement nous avons trouvé des moirés de 12 Å. Figure 21.

C.1.4. Température du récepteur 350°C.

A partir de 300°C se superpose à la structure monocristalline que nous venons de décrire, une structure fibreuse telle qu'un axe [001] du métal soit perpendiculaire au plan de la préparation. A 350°C l'orientation $(0\bar{3}.4)$ disparait complètement et est remplacée par deux familles de cristallites d'orientation $(00.1)_{métal}$ // $(001)_{sel}$ décalées de 30° l'une par rapport à l'autre autour de l'axe commun $[001]_{métal}$. A ces orientations monocristallines se superpose une structure fibreuse autour de $[001]_{métal}$. Les relations entre les axes des cristallites et ceux du sel sont les suivantes :

1ère famille : $[100]_{métal}$ // $[110]_{sel}$

2ème famille : $[100]_{métal}$ // $[1\bar{1}0]_{sel}$

La présence de taches de double diffraction sur les diagrammes (figure 22) quelle que soit la plage examinée, indique que les deux types de cristallites ne croissent pas indépendamment l'un de l'autre. Il se forme en fait une structure rotationnelle selon la définition proposée par M. Gillet (66).

La morphologie des dépôts fait apparaitre des cristallites à symétrie ternaire et d'autres à symétrie sénaire. Nous interpréterons ce fait dans le cadre de la théorie développée au paragraphe D.3.1.3.

La double orientation monocristalline se conserve jusqu'à 450°C température limite de nos essais.

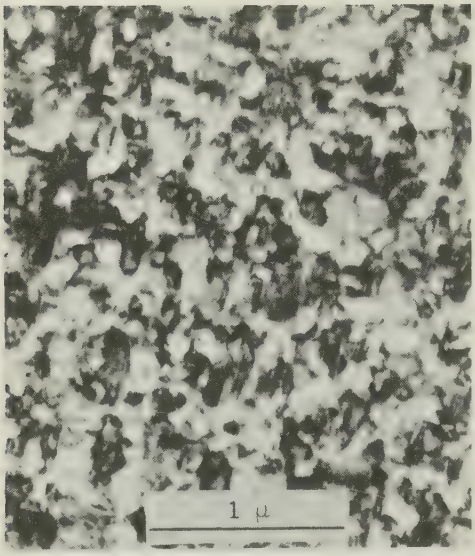


Figure 17 : Zirconium sur NaCl à 200° C.

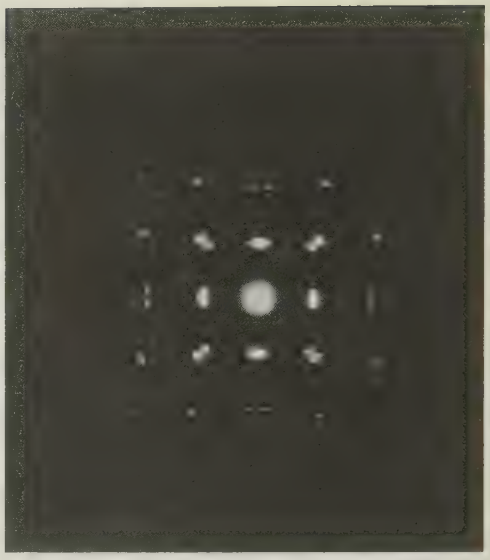


Figure 18 : Diffraction de la figure 17. $(0\bar{3}.4)_{métal}$ // $(001)_{sel}$

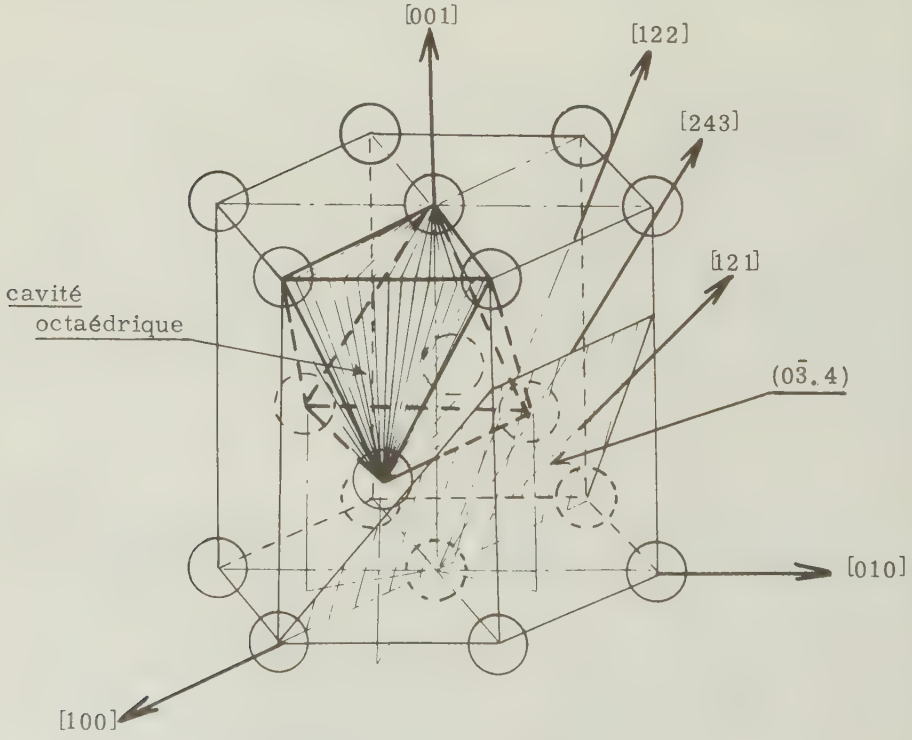


Figure 19 : Maille du zirconium.

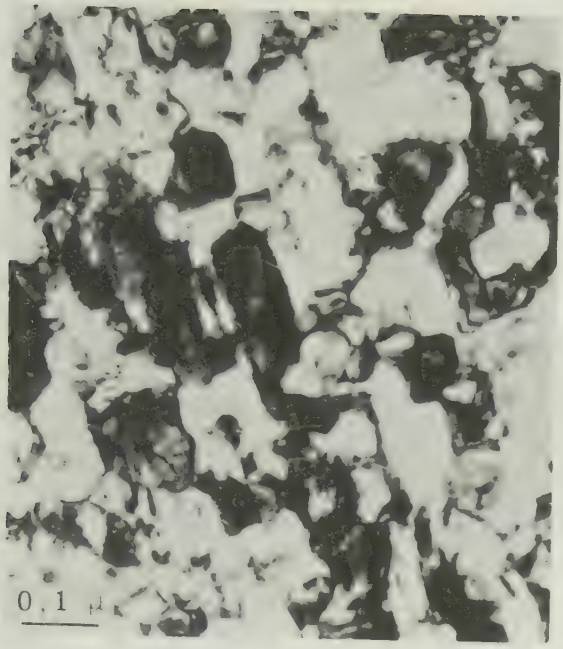


Figure 20 : Zirconium sur NaCl à 200°C.

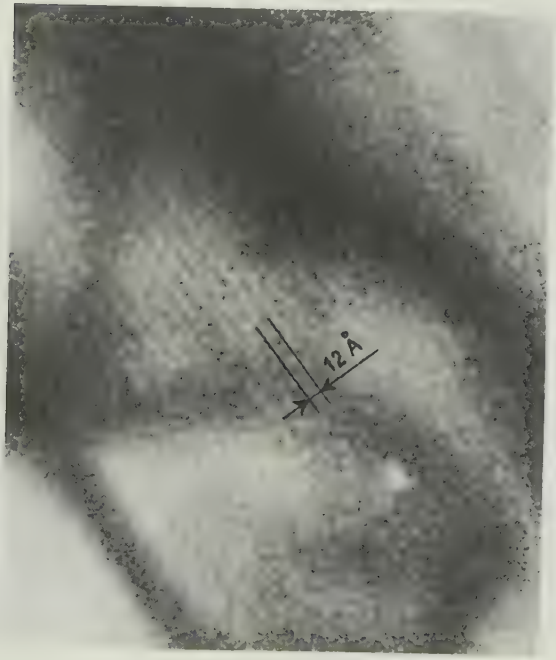


Figure 21 : Moiré entre deux cristaux d'orientation $(0\bar{3}.4)$, décalés de 90°.

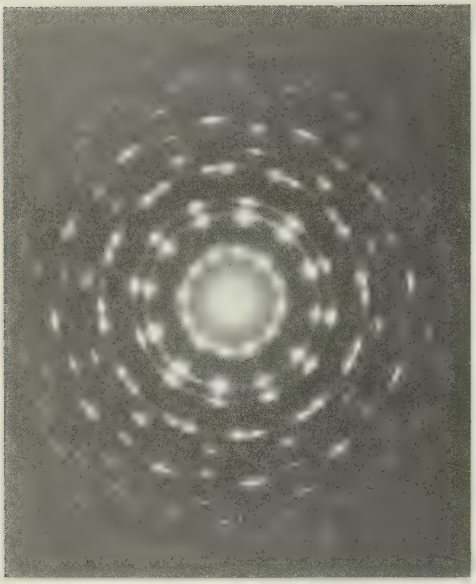


Figure 22 : Zirconium sur NaCl à 350°C. Deux familles de cristaux décalés de 30°.

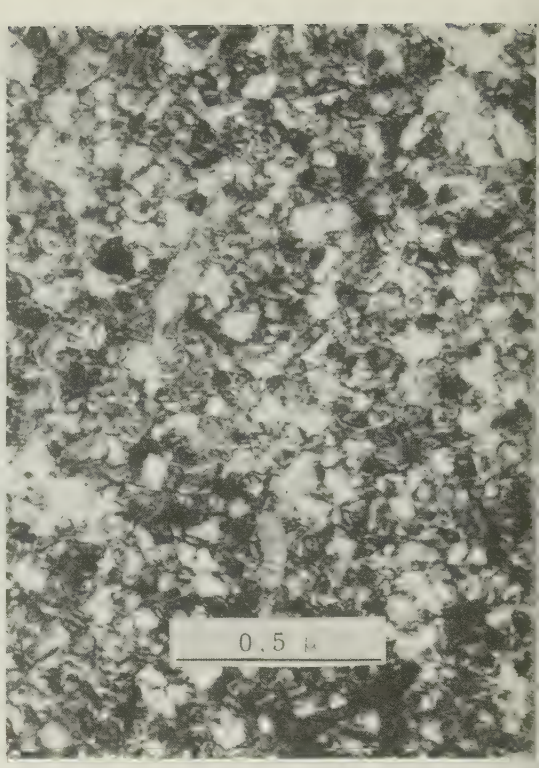


Figure 23 : Zirconium sur NaCl à 350°C. Cristallites à symétrie ternaire et à symétrie sénaire.

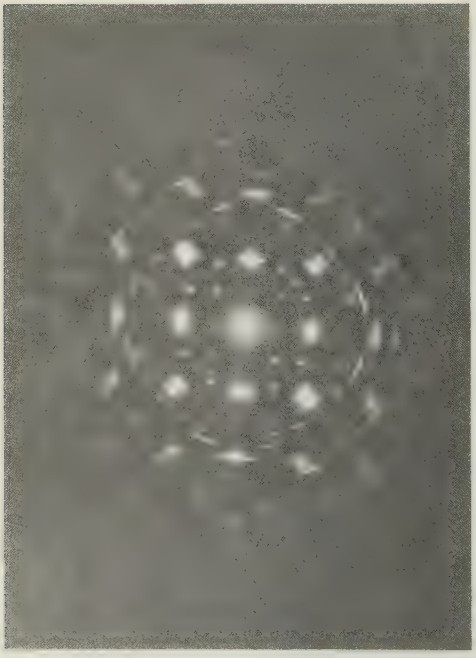


Figure 24 : Zirconium sur KCl à 200°C. Plan $(01.0)_{métal}$ // $(001)_{sel}$.

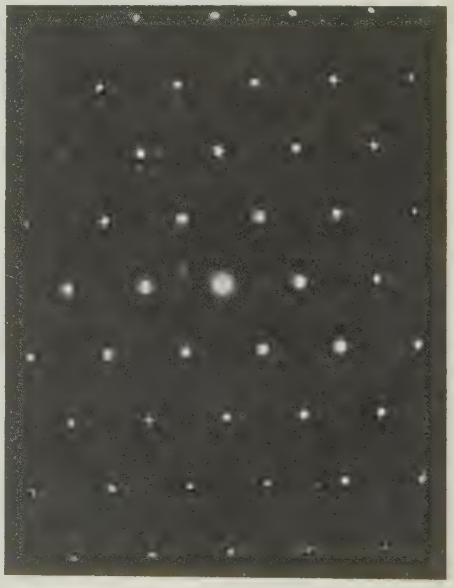


Figure 25 : Zirconium sur fluorine à 400°C.

C.2. **Epitaxie sur le chlorure de potassium.**

Les orientations sont généralement les mêmes que celles observées sur le chlorure de sodium. Cependant nous avons trouvé exceptionnellement l'orientation $(01.0)_{métal}$ // $(001)_{sel}$. Deux familles de cristallites coexistent avec les relations d'épitaxie suivantes :

$1^{ère}$ famille : $[100]_{métal}$ // $[110]_{sel}$ et $[001]_{métal}$ // $[1\bar{1}0]_{sel}$

$2^{ème}$ famille : $[100]_{métal}$ // $[1\bar{1}0]_{sel}$ et $[001]_{métal}$ // $[110]_{sel}$

Les taches (001), (003),.., normalement interdites par le facteur de structure apparaissent sur les diagrammes (figure 24). On peut expliquer ce phénomène par un mécanisme de double diffraction comme l'ont montré M. Croutzeilles et A. Saulnier (67) dans le cas du titane.

Cette orientation (01.0) est propre aux couches minces déposées sur KCl et nous n'avons jamais pu la mettre en évidence sur NaCl. Elle peut être reliée à la dimension de la maille de KCl comme nous le verrons au paragraphe D.3.2.

C.3. **Epitaxie sur la fluorine.**

C.3.1. Etude structurale.

La fluorine se clive suivant des plans (111). La seule orientation que l'on observe quelle que soit la température est, entre 200°C et 600°C :

$$(00.1)_{métal} \text{ // } (111)_{fluorine}$$

L'emploi de scotch pour décoller le métal du sel rend illusoire toute tentative de repérer avec précision les relations d'axe entre le métal et le support par la méthode employée avec NaCl. Le seul moyen d'obtenir ce renseignement est de recourir à la diffraction par réflexion en utilisant une couche suffisamment mince pour que l'on ait à la fois les taches du métal et celles de la fluorine. Mais en raison du caractère isolant de la fluorine les diagrammes sont très flous, aussi donnons nous la relation $[100]_{métal}$ // $[110]_{fluorine}$ avec prudence.

En-dessous de 200°C il existe, en plus de l'orientation monocristalline une structure fibreuse autour de $[001]_{métal}$ // $[111]_{sel}$. A partir de 300°C les anneaux disparaissent complètement, mais les taches gardent une largeur angulaire d'environ 10° indiquant une certaine désorientation autour de l'axe $[001]_{métal}$. Ce n'est qu'à 400°C que les taches deviennent parfaitement ponctuelles. Figure 25.

C.3.2. Etude morphologique.

Pour la même orientation la morphologie des dépôts parait très variable comme le montrent les figures 26, 27, 28 et 29. En fait le contraste de la figure 26 se retrouve dans tous les cas mais à une échelle qui dépend de la température et du temps d'attaque thermique. Il est difficile de dire si ce contraste résulte de la déformation de la couche mince à l'emplacement des piqûres d'attaque thermique ou bien des contraintes engendrées par la méthode de décollement, mais le fait que la dimension des zones en contraste dépende de la température et du temps d'attaque thermique est en faveur de la première hypothèse. Le dépôt étant monocristallin, il n'est guère étonnant de voir apparaitre des glissements qui sont, eux, certainement induits par les manipulations (figure 28 régions A, B, C).

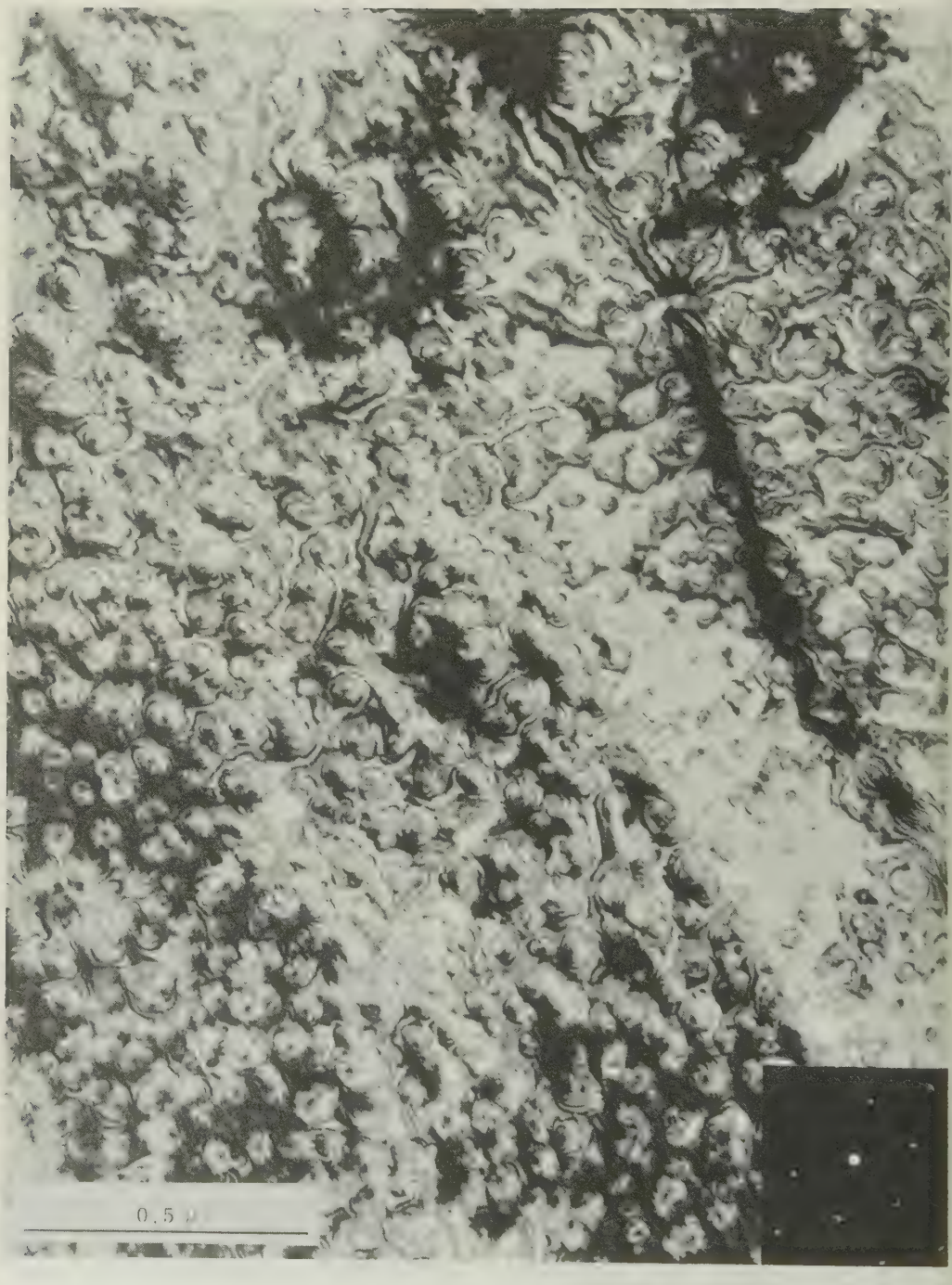


Figure 26 : Zirconium déposé sur fluorine à 400°C.

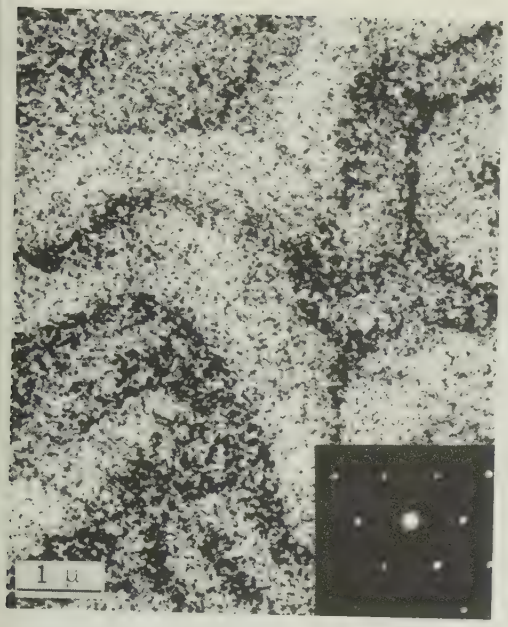


Figure 27 : Zirconium sur fluorine à 500°C.

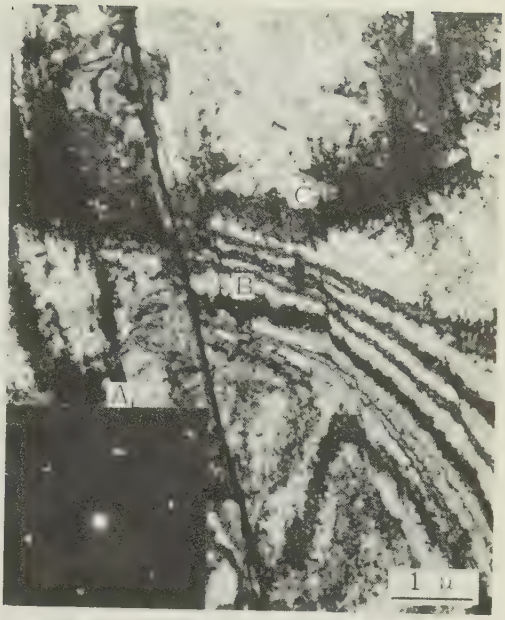


Figure 28 : Zirconium sur fluorine à 500°C.

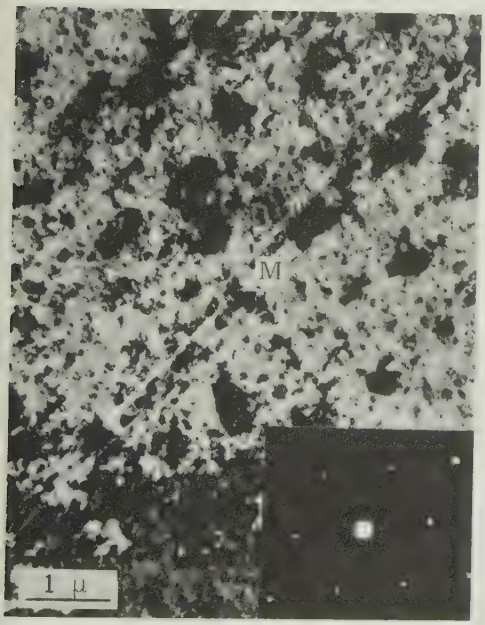


Figure 29 : Zirconium sur fluorine à 500°C.

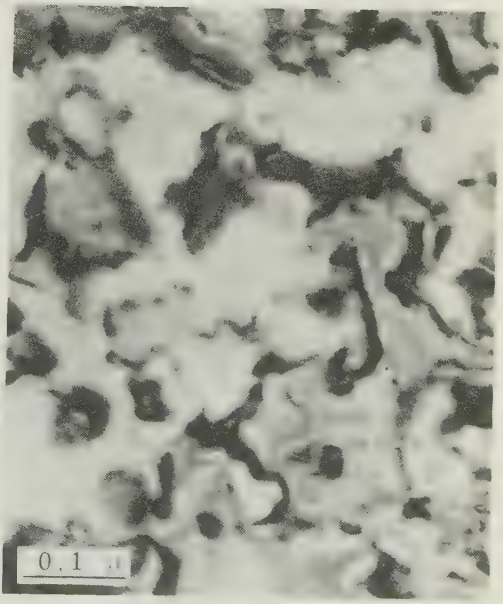


Figure 30 : Zirconium sur fluorine à 600°C.

Les dislocations sont nombreuses mais généralement situées dans des plans très inclinés sur celui de la préparation ce qui conduit à des contrastes quasi-ponctuels (figure 30). Les fautes d'empilement étant parallèles au plan de la couche mince sont normalement hors contraste. On ne relève qu'exceptionnellement des macles de croissance (figure 29 repère M).

D - INTERPRETATION

Les relations d'orientation qui existent entre un dépôt et un substrat dépendent étroitement de la façon dont les premiers germes du dépôt se forment sur le récepteur, aussi résumerons nous d'abord les théories de la nucléation. Nous étudierons ensuite avec plus de précision les rapports entre la nucléation et l'épitaxie. Nous pourrons alors interpréter nos résultats dans une troisième partie.

D'autre part l'étude expérimentale des couches minces orientées de zirconium déposées sur fluorine conduit, dans certains cas, à des diagrammes de double diffraction très particuliers ; un essai d'interprétation en sera donné à la fin de ce paragraphe.

D.1. Nucléation.

L'étude théorique de la nucléation des dépôts métalliques, sur un substrat de nature quelconque, entre dans le cadre général de la nucléation hétérogène. M. Wolmer (68) a tenté le premier de donner une théorie du phénomène en partant des équations thermodynamiques établies pour la nucléation homogène. J.P. Hirth et G.M. Pound (68) ont repris récemment cette approche thermodynamique et l'ont appliquée au cas particulier des films métalliques minces déposés sur support froid. Pour introduire la théorie que nous appliquerons à nos résultats, il nous faut résumer celle de J.P. Hirth et G.M. Pound.

Les hypothèses fondamentales sont les suivantes :

- Le substrat est plat et libre de tout atome étranger.

- Le noyau critique, plus petit assemblage d'atomes dont la probabilité de croitre ou de diminuer est égale à 1/2, a la forme d'une calotte sphérique et les énergies libres interfaciales du métal massif lui sont applicables.

- Les atomes adsorbés sont localisés et en équilibre avec la vapeur, de plus ils ont des liaisons fortes avec le substrat.

Dans ces conditions, et si de plus, le temps de relaxation (temps nécessaire pour que le flux de particules incidentes soit égal au flux de particules réémises) et le temps de séjour d'une particule sur la surface (τ_s) sont petits devant le temps d'observation, le nombre d'atomes adsorbés à l'état métastable n est constant jusqu'à l'apparition des premiers noyaux stables. Tant que n est constant, le flux de particules incidentes est égal au flux de particules réémises, ce qui s'exprime par la relation :

$$p\ (2\pi\ m\ k\ T)^{-1/2} = n_s \tau_s^{-1} \quad (1)$$

p : pression de vapeur équivalente des atomes incidents à la température T du récepteur.

τ_s^{-1} s'exprime en fonction de ν, fréquence de vibration des atomes sur la surface et de ΔG_{des}, énergie de désorption d'un atome, par la relation :

$$\tau_s^{-1} = \nu \exp (- \Delta G_{des} / k T) \quad (2)$$

k : constante de Boltzmann.

La pression équivalente des atomes incidents, p, est reliée au flux incident I par la relation :

$$p = I(2 \pi m k T)^{1/2} \quad (3)$$

m : masse d'un atome incident.

Si p_e et n_{se} sont la pression équivalente et le nombre d'atomes adsorbés pour le métal massif en équilibre avec sa vapeur à la température T du récepteur, la relation (1) permet d'écrire :

$$p/p_e = n_s/n_{se} \quad (4)$$

aussi longtemps que le nombre de noyaux stables est inférieur au nombre d'atomes isolés, aussi bien en phase vapeur qu'à l'état adsorbé.

Le développement du calcul, notamment l'établissement des expressions donnant le nombre de noyaux critiques et la vitesse de nucléation, conduit les auteurs à montrer qu'il existe une valeur critique du rapport p/p_e : au-dessus de cette valeur la vitesse de nucléation est infinie, c'est-à-dire que tous les noyaux qui se forment sont stables, en-dessous de cette valeur critique la vitesse de nucléation est quasiment nulle. Le rapport p/p_e appelé sursaturation apparait donc comme un facteur fondamental dans le processus de nucléation. Pour les grandes valeurs de p/p_e par exemple supérieures à 10^{15} le nombre d'atomes dans le noyau critique peut être très petit (un à vingt), par contre il sera très important dans le cas où p/p_e est petit.

Cet aperçu théorique va nous permettre de donner un sens physique aux grandeurs que nous avons calculées au paragraphe B.5, et de déterminer le rapport de sursaturation dans nos expériences. La vitesse de vaporisation e_1 (§ B.5) est en fait la mesure du nombre de particules incidentes, le flux incident s'écrit donc :

$$I = \frac{N \rho e_1}{M}$$

ρ : densité du métal

N : nombre d'Avogadro

M : masse atomique du métal

en appliquant l'équation (3) on peut alors calculer la pression équivalente de ce flux de particules. Ce raisonnement n'est valable en toute rigueur que pour une enceinte en équilibre thermodynamique. L'approximation faite est donc grossière mais elle est suffisante pour évaluer le nombre d'atomes dans le germe critique. Pour une vitesse de vaporisation de 15 Å/s et une température du sel de 300° C (573° K) cette pression équivalente, utilisée dans toutes nos expériences est de :

$$\boxed{p = 4\ 10^{-5} \text{ mm de Hg}}$$

Le coefficient de collage β (défini au paragraphe B.5) qui exprime le rapport entre le nombre total de particules fixées sur la surface et le nombre total de particules incidentes, traduit qualitativement la position du rapport de sursaturation p/p_e de l'expérience par rapport au p/p_e critique. Par exemple

si $\beta = 1$ $p/p_e \gg p/p_e$ critique et si $\beta = 0$ $p/p_e \ll p/p_e$ critique, des valeurs intermédiaires de β indiquent qu'il se forme des noyaux mais que leur nombre est si faible que les atomes adsorbés sont réémis avant de les rejoindre.

Nous allons maintenant évaluer la valeur du rapport de sursaturation dans nos expériences. La vitesse de vaporisation e_1 étant constante, p ne dépend que de T température du support d'après l'équation (3), c'est-à-dire qu'entre 20°C et 450°C limites de nos essais p varie de $2,9\ 10^{-5}$ à $4,5\ 10^{-5}$ mm de Hg. La tension de vapeur p_e du zirconium n'est connue avec précision qu'au-dessus de 1600°C, l'extrapolation de la courbe $p_e = f(T)$ n'est pas possible mais on peut penser d'après l'allure de cette courbe et les valeurs trouvées pour d'autres corps que la tension de vapeur à 450°C est inférieure à 10^{-25} mm de Hg. Par conséquent dans nos expériences :

$$\boxed{p/p_e \geq 10^{20}}$$

Pour une sursaturation aussi élevée les noyaux critiques ne contiennent que quelques atomes. Dans ces conditions les hypothèses de la théorie de J.P. Hirth et G.M. Pound ne sont plus respectées, car il n'est pas possible d'appliquer aux noyaux les valeurs d'énergie de surface du métal massif. On peut même se demander si le concept d'énergie de surface garde un sens. Aussi différents chercheurs (70, 71) ont-ils cherché à exprimer la vitesse de nucléation en calculant le nombre de noyaux critiques en équilibre par des méthodes de mécanique statistique. Avec D. Walton (71) considérons que les atomes adsorbés constituent un gaz à deux dimensions composé de différentes molécules, chacune d'elles étant en fait un assemblage d'atomes de dimensions et de structure bien déterminées. On suppose, en première approximation, que les atomes sont à leur niveau énergétique le plus bas.

La fonction de répartition des molécules peut alors s'écrire :

$$Z = A \sum_n \exp(-E/kT)$$

expression dans laquelle A est une constante et E la somme des énergies potentielles des atomes adsorbés, la somme est étendue à toutes les configurations possibles des N atomes adsorbés. En désignant par N_1 le nombre d'atomes isolés, N_n le nombre d'assemblages à n atomes, N_o le nombre de sites d'adsorption et E_n l'énergie fournie par un atome à l'assemblage où il se fixe, l'auteur montre à partir de l'équation de répartition, que la densité d'assemblages à n atomes est donné par la relation :

$$N_n = N_o\ (N_1/N_o)^n \exp(E_n/kT) \quad (5)$$

Pour calculer la vitesse de nucléation à partir de cette relation il faut modifier la notion classique de noyau critique. L'auteur pose par définition :

- Le "plus petit assemblage stable" est l'assemblage d'atomes dont la probabilité de croissance est supérieure ou tout au moins égale à 1/2.

- Le noyau critique est l'assemblage d'atomes tel que l'adjonction d'un seul atome dans une position bien définie conduise au "plus petit assemblage stable". La probabilité de croissance du noyau critique est inférieure ou tout au plus égale à 1/2.

A partir de ces définitions, la vitesse de nucléation s'exprime par la relation :

$$I = N_{n*}\ \Gamma^+_{n*} \quad (6)$$

Le signe * réfère au noyau critique, N_n* se calcule à partir de l'équation (5) et Γ_n^+* est la vitesse à laquelle un atome isolé rejoint le noyau critique. Finalement les grandeurs N_n* et Γ_n^+* s'expriment en fonction du flux de particules incidentes, de la distance moyenne entre sites d'adsorption, de la température du substrat, de l'énergie de diffusion superficielle, des énergies de liaison de l'atome au substrat et au noyau critique et enfin du nombre d'atomes dans le noyau critique ; comme cette grandeur n'a pas d'expression analytique, il faut la déterminer par une méthode de tri et erreur.

En considérant successivement des noyaux critiques où il existe une, deux, etc... liaisons par atome, D. Walton définit des températures de transition T_1, T_2 etc... entre les différents noyaux critiques, en supposant le flux incident constant.

A chaque température de transition le nombre d'atomes du plus petit assemblage stable s'augmente d'une unité. Supposons par exemple que le noyau critique comprenne un seul atome, la vitesse de nucléation est la vitesse d'apparition de paires d'atomes, plus petit assemblage stable correspondant à un noyau critique à un seul atome ; lorsque la température du substrat augmente, il arrive un moment ou, en moyenne, une paire d'atomes n'a pas le temps de se décomposer avant l'arrivée d'un troisième atome, le plus petit assemblage stable comprend alors non plus deux mais trois atomes, une température de transition est franchie. A la première température de transition, le nombre de paires d'atomes qui se forment est juste égal au nombre de paires qui se décomposent, c'est-à-dire que suivant l'équation (6) :

$$N_2 \Gamma_2^- = N_2 \Gamma_2^+$$

Γ_2^+ : vitesse à laquelle un atome isolé se joint à la paire.

Γ_2^- : vitesse à laquelle un atome isolé quitte la paire.

En résolvant cette équation on trouve :

$$T_1 = \frac{-(U_1 + Q_{ad})}{k \ln(R\ a^2/2\nu)}$$

U_1 : énergie de liaison de la paire.

Q_{ad} : énergie de liaison d'un atome au substrat.

a : distance moyenne des sites d'adsorption.

R : vitesse de vaporisation.

ν : fréquence de vibration d'un atome sur le substrat.

L'auteur définit de la même façon des températures de transition T_2, T_3, etc.... Pour relier ces résultats théoriques à nos expériences, il nous faut maintenant analyser les rapports entre nucléation et épitaxie.

D.2. Nucléation et épitaxie.

La question dans son ensemble est très complexe ; nous nous placerons donc dans le cas particulier qui nous intéresse, à savoir celui des films métalliques minces déposés sur un support ionique.

Les couches minces métalliques peuvent présenter quatre types de structure : amorphe, polycristalline, fibreuse ou monocristalline. Le zirconium ne présentant pas de structure amorphe, ce cas ne sera pas examiné. Comment et dans quelles conditions peuvent apparaitre les autres types de structure ?

Généralement les films sont polycristallins à basse température puis s'orientent lorsque la température du support augmente. La température de transition entre la structure polycristalline et la structure monocristalline dépend de nombreux facteurs, nature du récepteur, nature du métal, atmosphère résiduelle (72). Mais le paramètre essentiel est cependant la valeur de la sursaturation, c'est-à-dire en définitive la dimension du noyau critique. La sursaturation dépend à la fois de la température du support et du flux de particules incidentes d'après l'équation (3). Pour une sursaturation élevée (basse température et/ou flux incident élevé) la nucléation consiste en la formation de paires stables. Il en résulte que toutes les liaisons simples entre atomes sont stables, par conséquent tout atome arrivant sur un noyau en formation s'y fixe et le processus se faisant au hasard, le dépôt résultant est polycristallin. Le support peut cependant imposer à la paire une direction déterminée et le dépôt ne sera pas polycristallin mais à structure fibreuse.

Si la température augmente, à flux incident constant, la sursaturation diminue et il arrive un moment où un atome qui se fixe sur une paire en repart avant l'arrivée d'un remplaçant ; dans ces conditions seuls seront stables les noyaux où les atomes ont deux liaisons ; pour un corps de structure donnée, les configurations possibles de noyaux à deux liaisons par atome sont limitées, un dépôt orienté peut donc se développer. La température d'épitaxie peut alors se définir comme la température à partir de laquelle une seule liaison par atome n'est plus stable. Ceci est précisément la définition de la température de transition dans la théorie de D. Walton. Remarquons avec cet auteur qu'un atome peut diffuser d'une position où il est fixé par une seule liaison vers une autre où il aura deux liaisons, c'est-à-dire qu'il pourra y avoir un début d'orientation avant la température d'épitaxie.

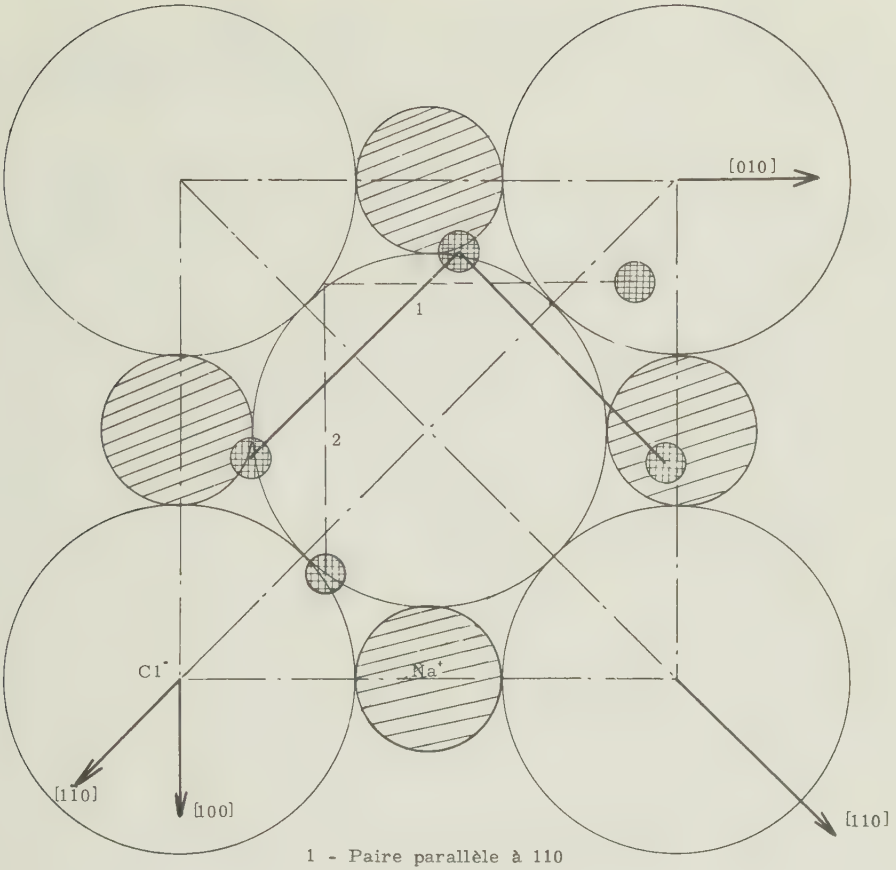
D.3. **Interprétation des résultats.**

D.3.1. Dépôts sur NaCl.

Successivement on observe une orientation fibreuse entre 100°C et 200°C, une première orientation monocristalline entre 200°C et 350°C puis une seconde orientation monocristalline au-delà de 350°C.

D.3.1.1. Structure fibreuse.

Le noyau critique comporte un seul atome et le plus petit assemblage stable est une paire d'atomes avec une seule liaison. Dans ces conditions le dépôt devrait être polycristallin. Pour expliquer la présence d'une orientation fibreuse il faut faire intervenir l'influence du sel récepteur. Supposons, en première approximation, que le cristal de NaCl soit constitué de sphères dures suivant le schéma de la figure 31. L'expérience nous montre que la rangée [100] du métal est parallèle à une direction [110] du sel. Or si on essaie de disposer une paire d'atomes de zirconium (séparés par la plus courte distance qui existe dans la structure) sur le cristal de NaCl, on s'aperçoit que les atomes de zirconium seront le plus près possible des minima de potentiel de cette surface idéale de sel gemme si la paire est



1 - Paire parallèle à 110

2 - Paire parallèle à 100

Les atomes de zirconium ne sont pas à l'échelle.

Figure 31 : Schéma d'une face (001) de NaCl. Dispositions des paires.

proche d'une direction [110] à l'exclusion de toute autre. Or la plus courte distance entre deux atomes de zirconium est le pas de la rangée [100] du métal. On peut donc imaginer le processus suivant pour la formation de la couche d'orientation fibreuse : les atomes incidents se fixent aux creux de potentiel de la surface du sel, les plus petits assemblages stables qui se forment sont des paires d'atomes à une seule liaison de longueur a (paramètre du métal), ces paires se forment en majorité avec leur liaison parallèle à une direction [110] du sel, car ceci correspond aux positions énergétiquement les plus favorables. Le taux de sursaturation étant très élevé un atome incident qui se fixe sur le germe critique, c'est-à-dire la paire d'atomes, ne peut modifier sa position avant la fixation d'un second atome. Les cristallites se développent donc avec des orientations quelconques autour de la rangée commune [100] métal parallèle à une direction [110] du sel. Comme les deux directions [110] du sel sont équivalentes, il y a formation de deux structures fibreuses ayant leurs axes de fibre perpendiculaires, comme on l'observe effectivement.

D.3.1.2. Première structure monocristalline.

On peut considérer 200°C comme la température d'épitaxie puisque pour expliquer la structure fibreuse apparaissant à 100°C il suffit de faire appel à un noyau critique ne comportant qu'un seul atome.

Maintenant le plus petit assemblage stable comprend deux liaisons par atome. Cet assemblage peut avoir les configurations a) ou b) de la figure 32, le noyau critique étant dans les deux cas une paire d'atomes. L'expérience montre que seule la configuration a) est à retenir et que le noyau critique est disposé parallèlement à une direction [110] du sel. En utilisant le modèle de la figure 31 on peut montrer que cette disposition est énergétiquement la plus favorable. La configuration 32 a) est construite en prenant les deux liaisons les plus courtes dans la maille du zirconium, c'est-à-dire celles des rangées [100] et [243] l'orientation du dépôt sera donc $(0\bar{3}.4)_{métal}$ // $(001)_{sel}$, conformément à ce qu'on observe. Mais les diagrammes montrent que cette orientation n'est qu'une moyenne entre les deux positions extrêmes $(0\bar{1}.1)_{métal}$ // $(001)_{sel}$ et $(0\bar{1}.2)_{métal}$ // $(001)_{sel}$. Ceci est normal car la rangée [243] n'est compacte qu'à courte distance comme le montre la figure 33. Par conséquent la croissance d'un dépôt d'orientation $(0\bar{3}.4)$ pure supposerait qu'il ne se forme aucun germe stable dans l'intervalle qui sépare les rangées compactes, ce qui est fort improbable. Il faut se demander alors quelles sont les configurations proches de celle de la figure 32 a) pouvant donner naissance à des plans régulièrement denses tout en gardant au plus petit assemblage stable une position énergétiquement favorable. Par éliminations successives, on montre que les configurations les plus probables sont celles des figures 32 c) et d), car elles correspondent respectivement à des dépôts d'orientation $(0\bar{1}.1)$ et $(0\bar{1}.2)$. Ces deux orientations ont en commun avec $(0\bar{3}.4)$ une rangée [100] et sont respectivement à 7°15' et 11°37' de part et d'autre de $(0\bar{3}.4)$ (figure 34) ce qui est en bon accord avec la désorientation observée de ± 10°.

En conclusion nous pouvons dire que la première orientation monocristalline du zirconium sur NaCl est due à la formation de plus petits assemblages stables comportant deux liaisons par atome. Les configurations de ces assemblages énergétiquement les plus favorables, quant à leur disposition sur la surface du sel, ne présentant qu'une direction dense, la croissance suivant la seconde direction n'est pas rigoureuse, mais apparait comme une moyenne. Nous dirons que la croissance d'un dépôt de zirconium sur le chlorure de sodium entre 200°C et 350°C s'effectue en gardant une direction dense parallèle à un axe [110] du sel et une direction "moyenne dense" parallèle à l'autre axe [110]. Les deux directions [110] perpendiculaires étant équivalentes, il est normal de voir apparaitre deux familles de cristallites ayant leurs directions les plus denses perpendiculaires.

D.3.1.3. Deuxième structure monocristalline.

A 350°C apparait une nouvelle structure monocristalline $(00.1)_{métal}$ // $(001)_{sel}$. Le plus petit assemblage stable possède maintenant trois liaisons par atome, puisque l'on a franchi la seconde température de transition. Les configurations stables les plus probables peuvent être planaires ou spatiales comme le montre la figure 35 a) et b). Pour que la configuration d'espace puisse se développer, il faut que l'énergie de liaison au noyau critique planaire soit plus élevée que l'énergie de liaison au substrat. La valeur de ces énergies étant inconnue, il est impossible de prévoir quelle est la configu-

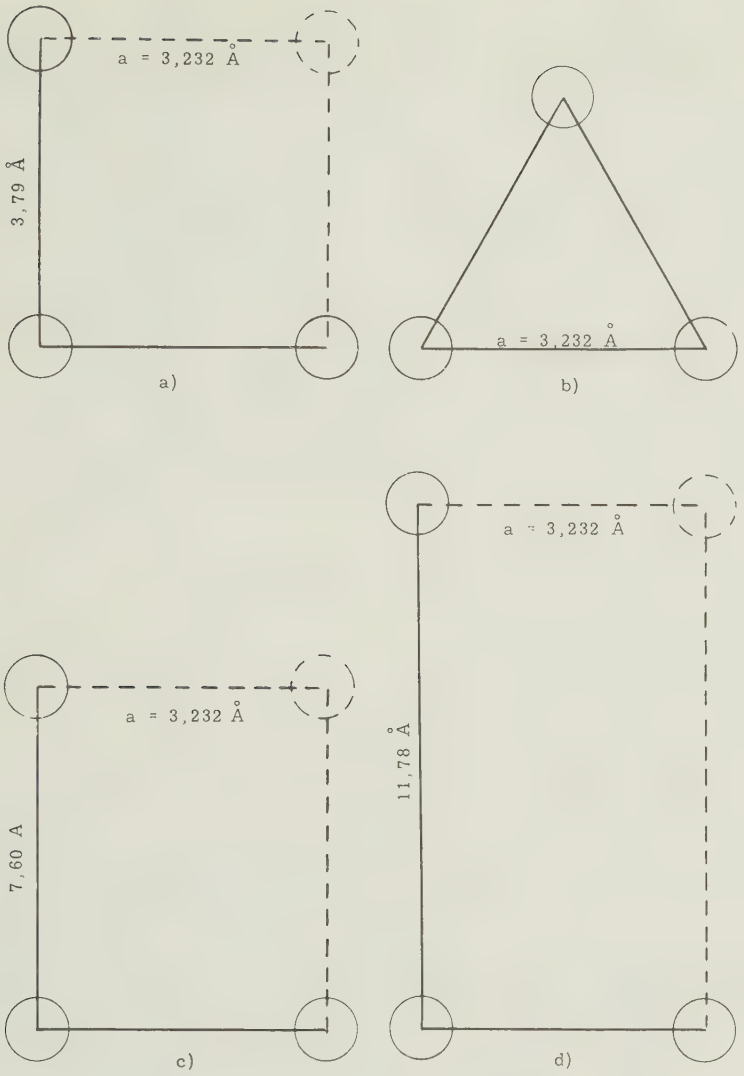


Figure 32 : Configurations des plus petits assemblages stables à deux liaisons par atome.

ration (35 a) ou 35 b)) qui prévaudra. Mais comme on observe des cristallites à symétrie ternaire et à symétrie sénaire (figure 23), on peut légitimement supposer que ces symétries externes résultent respectivement de chacune des deux configurations, ce qui nous amène à conclure qu'elles se développent simultanément. La relation d'axe $[100]_{métal} // [110]_{sel}$ est déduite du schéma de la figure 31 par un raisonnement analogue à celui des paragraphes D.3.1.1. et D.3.1.2.

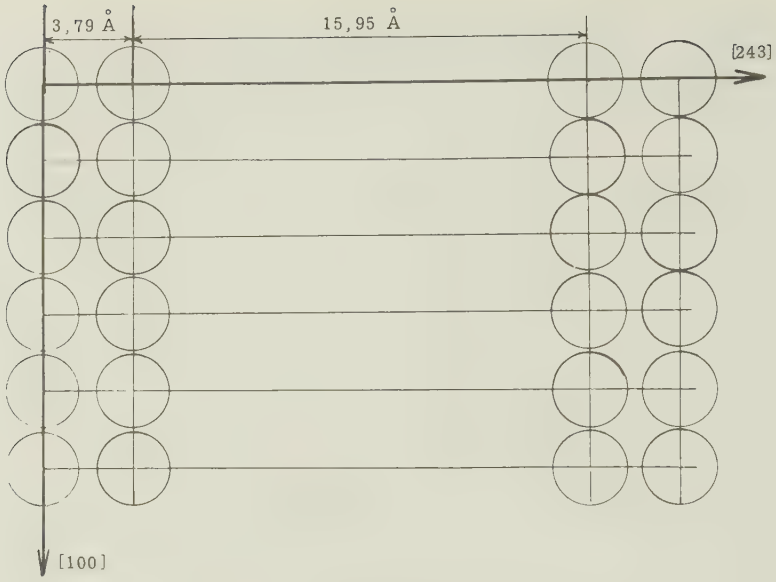


Figure 33 : Schéma du plan (0$\bar{3}$.4).

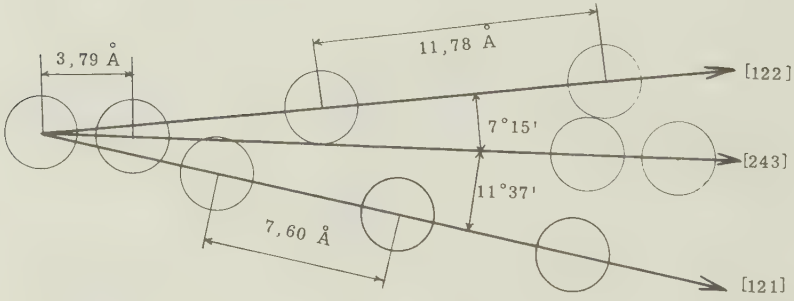


Figure 34 : Schéma de la disposition des atomes autour de la direction 243.

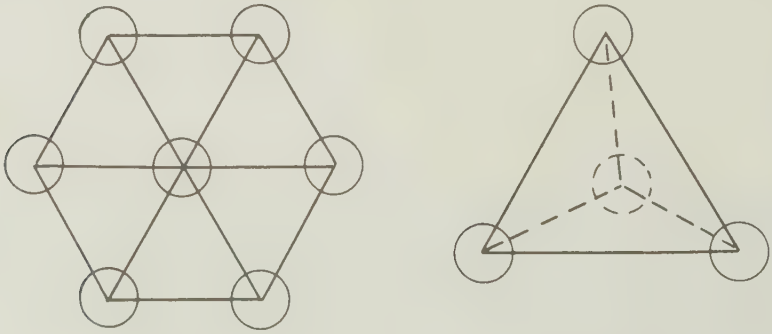
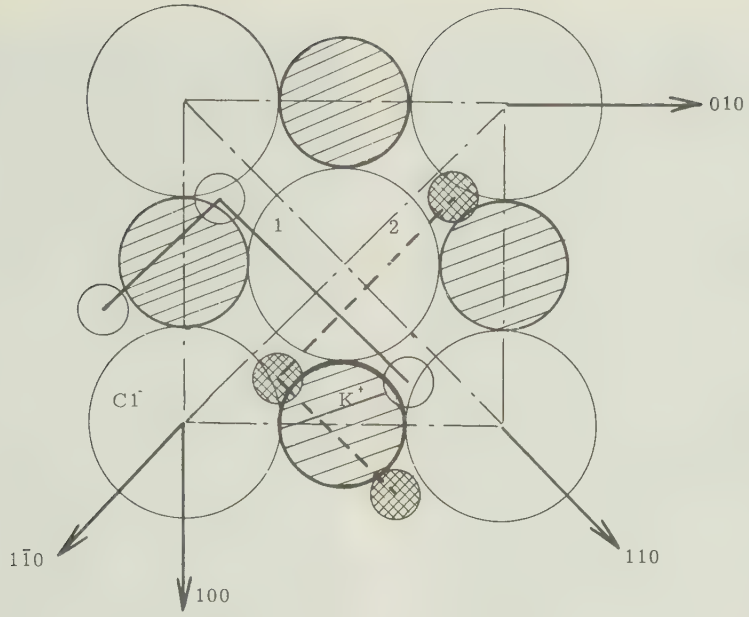


Figure 35 : Plus petits assemblages stables à trois liaisons par atome.



1 - Paire parallèle à 110

2 - Paire parallèle à 1$\bar{1}$0

Figure 36 : Schéma de la face (001) de KCl.

Nous savons que dès 300°C il apparait une structure fibreuse autour de l'axe [001] du métal parallèle à l'axe [001] du sel (§ C.1.4.). Suivant la remarque du paragraphe D.2., on peut penser que cette structure fibreuse résulte de la diffusion de certains atomes d'une position où ils sont fixés par deux liaisons à une position où ils sont fixés par trois liaisons.

Toujours en raison de l'équivalence des directions [110] du sel il y a deux familles de cristallites, qui apparaissent décalées de 30° et non de 90°, en raison de la symétrie ternaire des diagrammes.

D.3.2. Dépôts sur le chlorure de potassium.

La succession des orientations est la même dans le cas du chlorure de potassium que dans le cas du chlorure de sodium. Mais dans la première structure monocristalline, il apparait parfois l'orientation $(01.0)_{métal}$ // $(001)_{sel}$. La rangée dense [100] est toujours parallèle à [110] sel, comme la maille du chlorure de potassium est plus grande que celle du chlorure de sodium, il en résulte que les configurations énergétiquement les plus favorables sont légèrement différentes de celles de la figure 32. En particulier on constate que l'assemblage rectangulaire ayant pour côtés les paramètres du zirconium se dispose presque parfaitement dans les puits de potentiel de la face (001) de KCl (figure 36). Même si d'autres configurations stables apparaissent, elles sont absorbées au cours de la croissance, car elles correspondent au développement de plans moins denses que (01.0).

D.3.3. Dépôts sur fluorine.

Une seule température d'épitaxie est observée. La structure fibreuse qui se développe avant que cette température soit atteinte s'explique comme dans le cas des dépôts sur NaCl par diffusion des atomes vers des assemblages où ils ont un plus grand nombre de liaisons. Lorsque la température d'épitaxie est atteinte, le plus petit assemblage stable comprend deux liaisons par atome. La configuration la plus favorable du point de vue des liaisons énergétiques avec la surface de la fluorine est celle de la figure 32 b). Etant donné que les trois directions [110] de la fluorine sont équivalentes, le dépôt ne peut présenter qu'une seule orientation $(00.1)_{métal}$ // $(111)_{fluorine}$. On peut prévoir théoriquement qu'il n'y aura pas de changement d'orientation lors du passage par les températures de transition suivantes et donc qu'on ne pourra pas les mettre en évidence expérimentalement. En effet les plus petits assemblages stables à deux, trois etc... liaisons par atome correspondant à ces températures ont tous pour base la figure 32 b) énergétiquement la plus favorable aussi bien du point de vue de la liaison au substrat que du point de vue de la croissance du dépôt. Tous les assemblages conduiront donc à l'orientation $(00.1)_{métal}$ // $(111)_{sel}$.

D.4. **Phénomènes de double diffraction.**

Au cours des manipulations il arrive que les couches minces se replient sur elles mêmes accidentellement. Les doubles couches ainsi formées donnent lieu à des phénomènes de double diffraction. Si les couches sont parfaitement monocristallines, les taches de double diffraction sont ponctuelles (figure 37) et leur nombre aussi bien que leur répartition s'expliquent aisément, car on est dans l'un des cas décrit par M. Gillet (66). Par contre lorsque les dépôts sont légèrement fibreux, les diagrammes sont complexes comme le montrent les figures 38 et 39. Pour interpréter ce type de diagramme nous supposons que seul le centre des faisceaux diffractés de la première couche est suffisamment intense pour jouer le rôle de faisceau primaire par rapport à la seconde couche, autrement dit on assimile la première couche à un dépôt parfaitement monocristallin. A partir de cette hypothèse on procède en deux étapes :

- Les taches de diffraction normale de la seconde couche sont réduites à leur centre de façon à déterminer la position des taches de double diffraction par la méthode classique (figure 40).

- Le domaine réciproque de la seconde couche est supposé avoir son extention normale et on détermine, dans l'approximation cinématique, l'intersection de ce domaine réciproque par les shères d'Ewald construites à partir de chaque faisceau diffracté de la première couche considéré comme faisceau primaire. La forme des intersections est liée au degré de désorientation des dépôts ce qui explique la grande diversité des diagrammes obtenus.

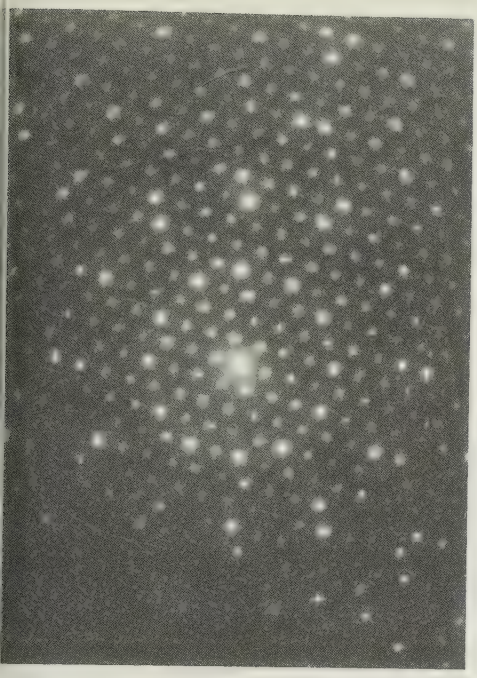


Figure 37 : Double diffraction.

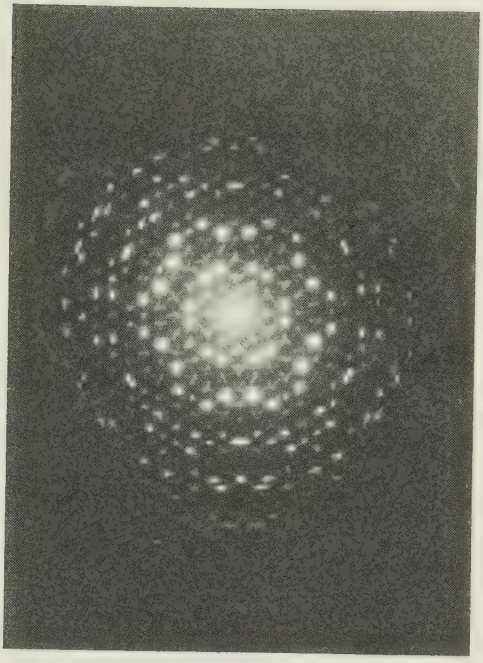


Figure 38 : Double diffraction.

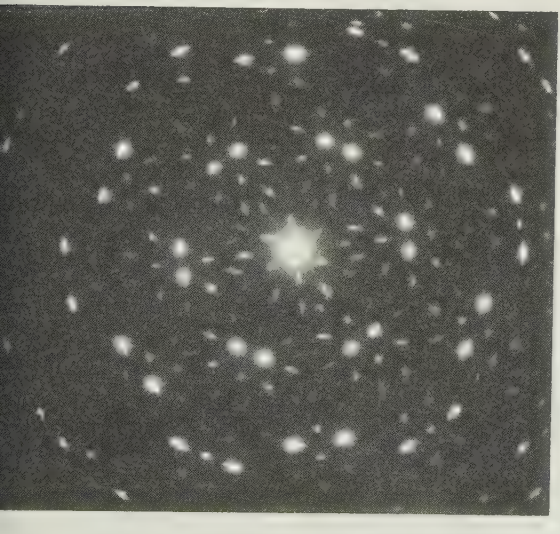
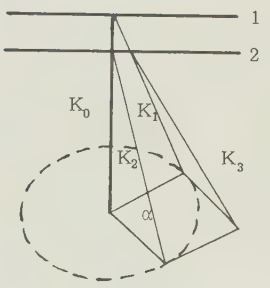


Figure 39 : Double diffraction.



K_0 faisceau primaire.

K_1 faisceau diffracté par la couche 1.

K_2 faisceau diffracté par la couche 2.

K_3 faisceau doublement diffracté.

α angle de rotation des deux couches.

Figure 40 : Schéma de principe de la double diffraction.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'OXYDATION DES COUCHES MINCES VAPORISÉES DE ZIRCONIUM

Nous avons étudié l'oxydation des couches minces vaporisées de zirconium dans l'air sous 10^{-5} mm de Hg, dans l'air à la pression atmosphérique et dans l'oxygène sous un mm de Hg. Le chapitre est divisé en trois parties, la première est consacrée aux couches minces polycristallines, la seconde traite des couches minces orientées et l'interprétation des résultats fait l'objet de la troisième.

A - OXYDATION DES COUCHES MINCES POLYCRISTALLINES

A.1. Oxydation dans l'air sous 10^{-5} mm de Hg.

A.1.1. Etude en fonction de la température.

Les échantillons sont préparés à partir de zirconium Kroll (chapitre II § B.2.) par vaporisation sur NaCl à 20°C. Les diagrammes présentent les raies supplémentaires dont l'origine a été discutée au chapitre II § B.5. Ces raies disparaissent conjointement au métal lors de l'oxydation. Le chauffage est effectué directement dans le diffracteur sous 2 10^{-5} mm de Hg. En fonction de la température, le film de la transformation est le suivant :

- 200°C. Formation de zircone de structure cubique à faces centrées de paramètre a = 5,07 Å.

- 450°C. Disparition complète du métal, l'oxyde cubique subsiste seul.

- 500°C. Le diagramme C.F.C s'enrichit de raies supplémentaires qui correspondent aux réflexions interdites par le facteur de structure. L'intensité de ces raies supplémentaires est faible.

- 700°C. Les raies (200), (113), (400), se dédoublent indiquant une transformation cubique - quadratique.

- 850°C. Le diagramme devient brusquement monoclinique.

Nous avons pu enregistrer cette transformation de façon continue (figure 41) avec la caméra spéciale décrite par J.J. Trillat et N. Takahashi (73). Les diagrammes des figures 42 et 43 montrent respectivement la structure quadratique et la structure monoclinique.

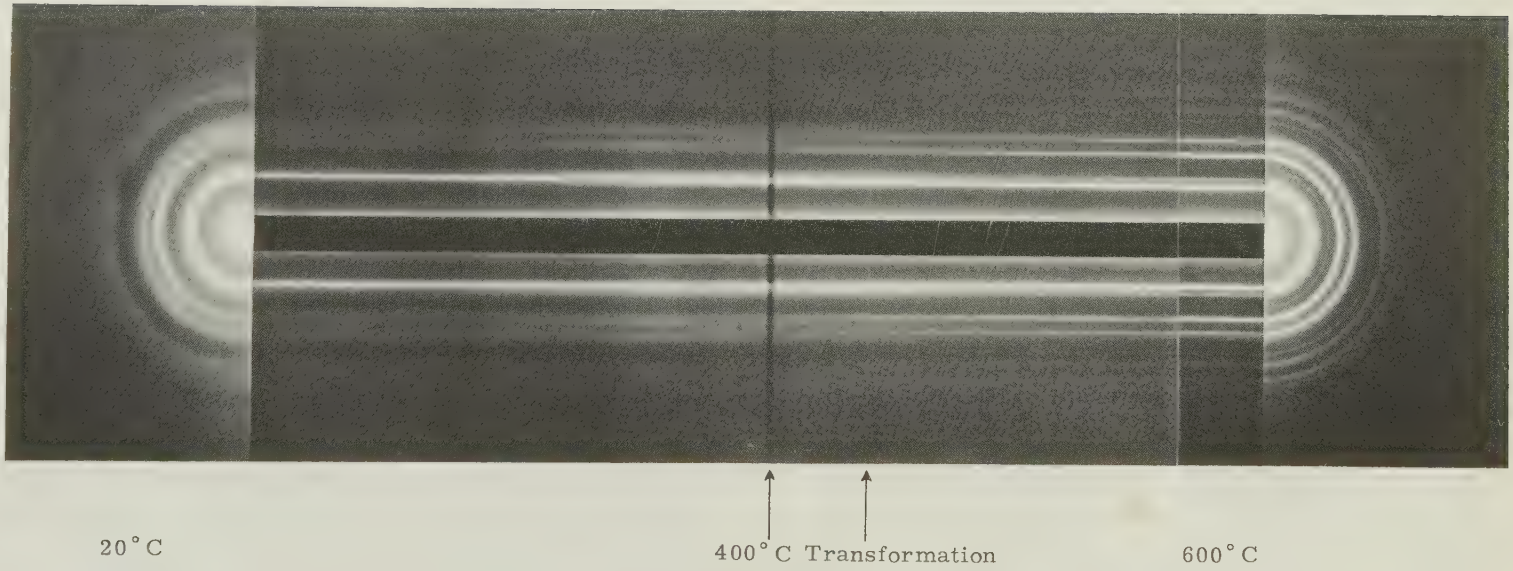


Figure 41 : Reproduction partielle de l'enregistrement continu de la transformation du zirconium en zircone cubique.

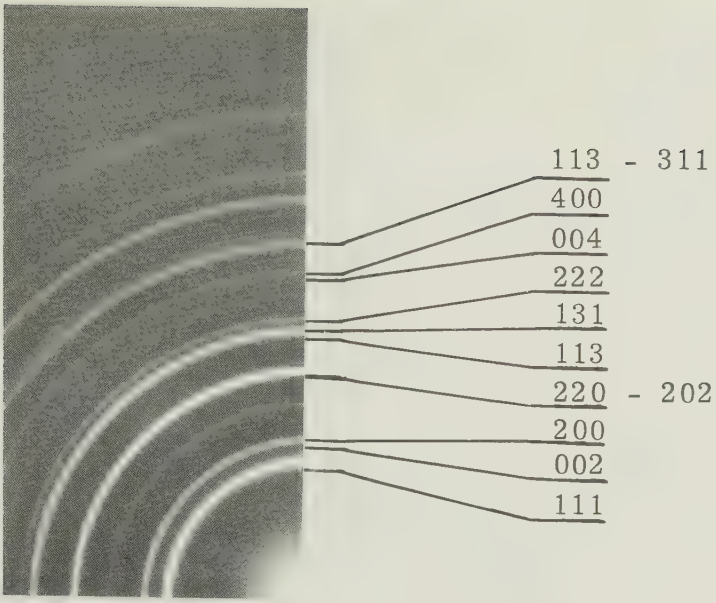


Figure 42 : Zircone quadratique.

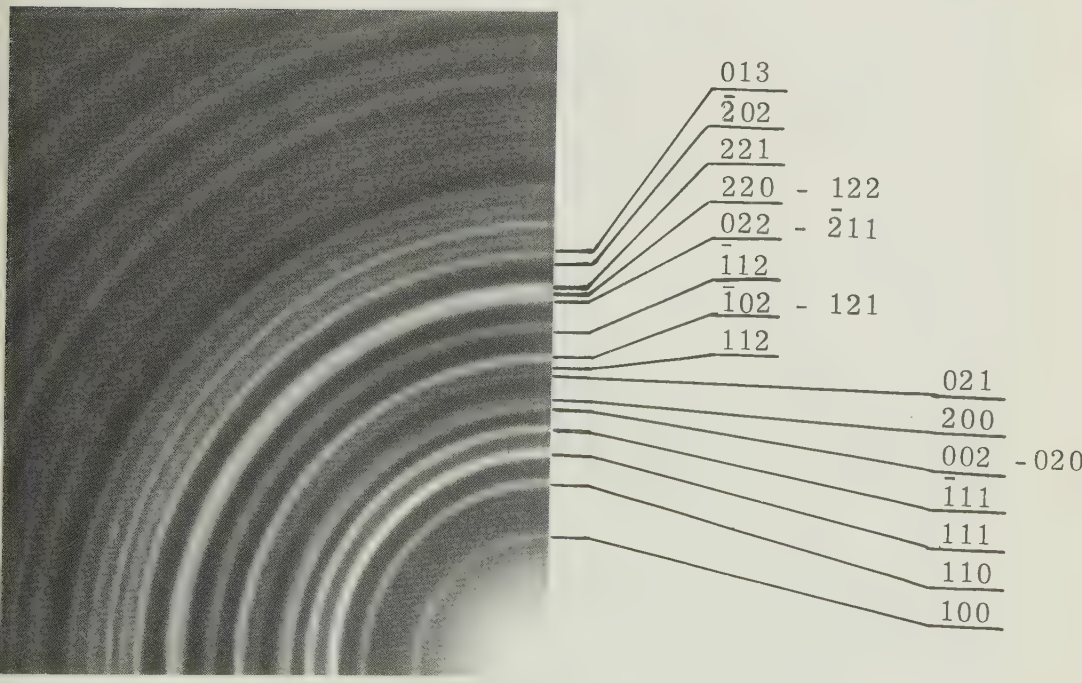


Figure 43 : Zircone monoclinique.

Les résultats que nous venons d'exposer sont comparables à ceux de I.I. Korobkov et D.V. Ignatov (74). Toutefois ces auteurs n'ont pas expliqué les raies supplémentaires apparaissant à 500°C, dont une interprétation complète sera donnée au paragraphe C.

A.1.2. Etude en fonction du temps à température constante.

Les différentes phases de l'oxyde évoluent lentement vers une structure monoclinique lorsqu'elles sont conservées à la température ambiante. Ce sont donc des formes instables très probablement non stoechiométriques, mais contrairement au cas de la zircone à l'état massif (chapitre I § A.3.) ces formes sont trempables. En vertu de cette instabilité il doit être possible en maintenant les échantillons à une même température d'observer une transformation complète en zircone monoclinique quelle que soit cette température. La vérification expérimentale de cette hypothèse nous a conduit aux résultats suivants :

- En-dessous de 350°C, l'oxydation commence par la formation de zircone cubique C.F.C. qui s'enrichit de ses raies interdites lorsque le métal disparait. Ensuite les interférences (200) et (113) se dédoublent progressivement tandis que la raie (111) donne naissance à (111) et ($\bar{1}$11) monoclinique. Durant cette période transitoire la raie (220) ne subit aucune modification. La phase quadratique n'est pas mise en évidence et l'intensité des raies supplémentaires de la forme cubique est nettement plus élevée que lors du chauffage rapide décrit au paragraphe A.1.1.

- Au-dessus de 350°C, on ne peut mettre en évidence de façon certaine le passage par la phase cubique simple, les interférences (111) et ($\bar{1}$11) monoclinique existant immédiatement après la disparition du métal, mais comme précédemment la raie (220) ne se modifie pas avant la transformation complète en zircone monoclinique, ce qui exige plusieurs heures à 350°C et une dizaine de minutes à 800°C.

- Les expériences ont été effectuées avec des échantillons de zirconium Kroll et de zirconium Van Arkel sans qu'il soit possible d'établir une différence de comportement entre les deux.

A.2. **Oxydation dans l'air à la pression atmosphérique.**

A.2.1. Etude par diffraction électronique.

Des échantillons de zirconium Kroll (chapitre II § B.2.) préparés par vaporisation sur des clivages de NaCl à 20°C et recueillis sur grille de nickel sont chauffés dans un four électrique sans que l'on constate d'interaction grille échantillon. Nous avons étudié successivement l'évolution de la structure en fonction de la température et en fonction du temps à température constante.

A.2.1.1. Evolution de la structure en fonction de la température.

Des échantillons provenant d'une même vaporisation sont introduits dix minutes dans le four porté à la température de l'essai, trempés à l'air ambiant et examinés immédiatement dans le diffracteur.

- 100°C. Pas de changement notable.

- 250°C. Métal plus zircone cubique C.F.C.

- 350°C. Métal plus zircone cubique enrichie des raies interdites par le facteur de structure.

- 500°C. Zircone cubique simple plus traces de zircone monoclinique (début de séparation de la raie 111).

- 800°C. Zircone monoclinique.

Après deux mois de séjour à la température ambiante, la zircone cubique formée à 250°C présente un commencement de transformation en zircone monoclinique, il s'agit donc d'une structure métastable comme nous l'avons montré au paragraphe A.1.2. et comme le confirme l'expérience suivante.

A.2.1.2. Evolution de la structure en fonction du temps à température constante.

On chauffe à la même température pendant des temps croissants une série d'échantillons. Les essais sont limités aux basses températures, car à température élevée la vitesse d'oxydation est élevée ce qui entraine l'utilisation de temps d'oxydation très courts (inférieurs à la minute au-delà de 500°C) pour pouvoir saisir les premières étapes du phénomène, or pour des temps aussi courts le délai de mise en équilibre thermique de l'échantillon ne permet pas d'assurer la bonne reproductibilité des essais.

Quelle que soit la température il se forme tout d'abord de l'oxyde cubique C.F.C. qui se transforme en oxyde monoclinique. La transition est progressive, les premières interférences supplémentaires correspondent aux raies cubiques interdites par le facteur de structure, puis la raie (111) cubique s'élargit pour donner naissance à (111) et ($\bar{1}11$) monoclinique. A 250°C la transformation s'amorce après dix minutes et se poursuit très lentement. A 300°C l'oxyde cubique commence à se décomposer après quelques minutes et la réaction se poursuit pendant plusieurs heures. Au-delà de 300°C nous n'avons pu mettre en évidence la zircone cubique pure, mais la transformation en zircone monoclinique exige encore plusieurs heures à 500°C et au moins dix minutes à 800°C.

A.2.2. Etude par rayons X.

Pour confirmer par une autre méthode les résultats précédents, nous avons préparé des couches épaisses de zirconium par vaporisation sur lames de verre. Le métal séparé de son support est broyé puis chauffé dans l'air à la pression atmosphérique pendant dix minutes à des températures comprises entre 300°C et 1 000°C. L'examen aux rayons X est effectué dans une chambre Debye et Scherrer. La figure 44 retrace l'évolution du diagramme en fonction de la température. Il n'y a pas de différences fondamentales avec l'étude par diffraction électronique, sauf que la largeur des raies de diffraction de l'oxyde formé à basse température ne permet pas de conclure à une structure cubique ou à une structure quadratique.

A.3. **Oxydation dans l'oxygène.**

Nous avons utilisé pour ces essais un four à atmosphère contrôlée. La figure 45 donne une vue d'ensemble de l'appareil réalisé au laboratoire sous la direction de H. Gervais. L'enceinte de travail est constituée par un tube en alumine dans lequel on fait un vide de 10^{-6} mm de Hg par un système de pompage classique muni d'un piège à azote liquide à niveau constant. Lorsque la température de l'essai est atteinte on introduit le gaz désiré, contenu dans une réserve en acier inoxydable, par l'intermédiaire d'une fuite

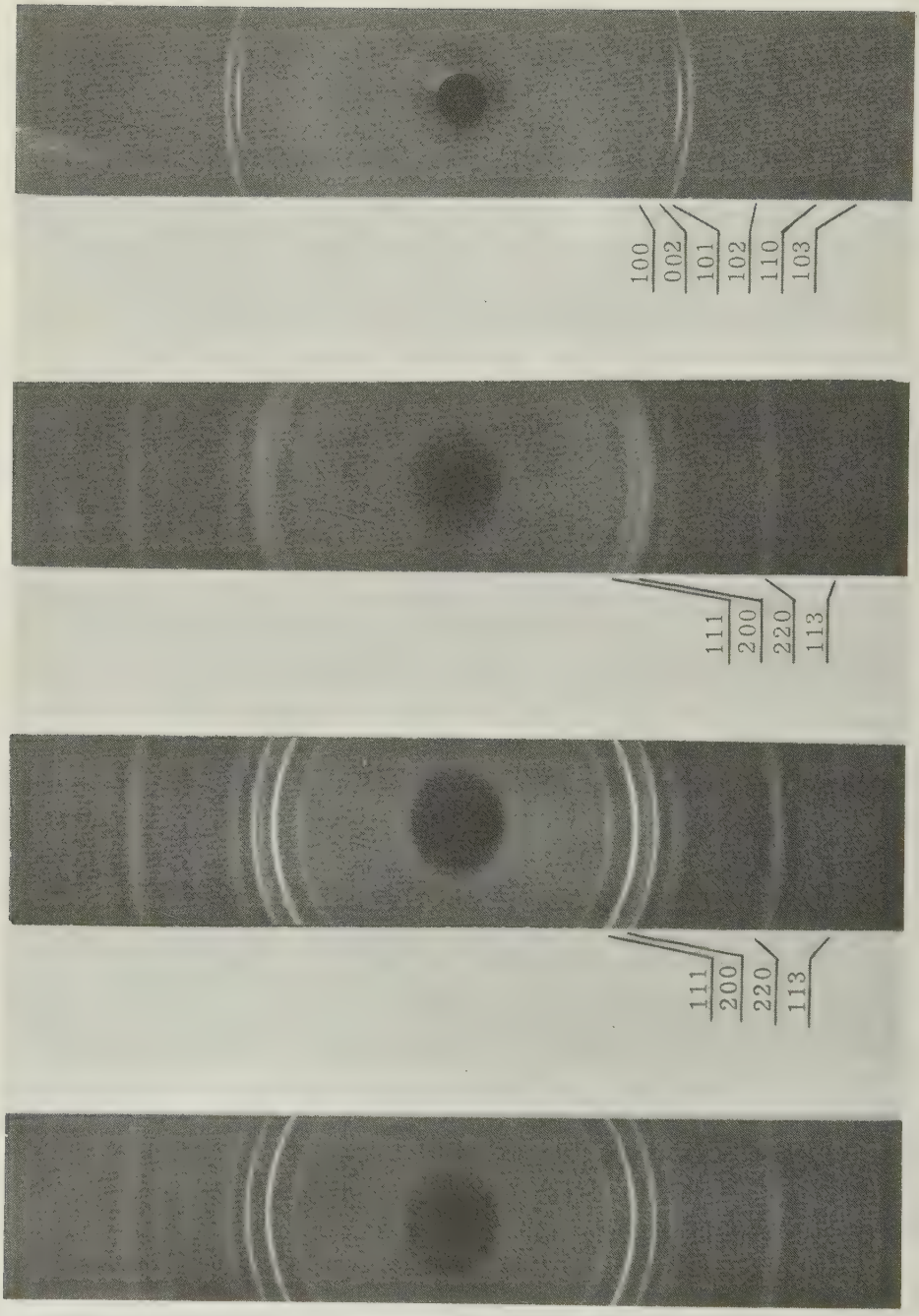
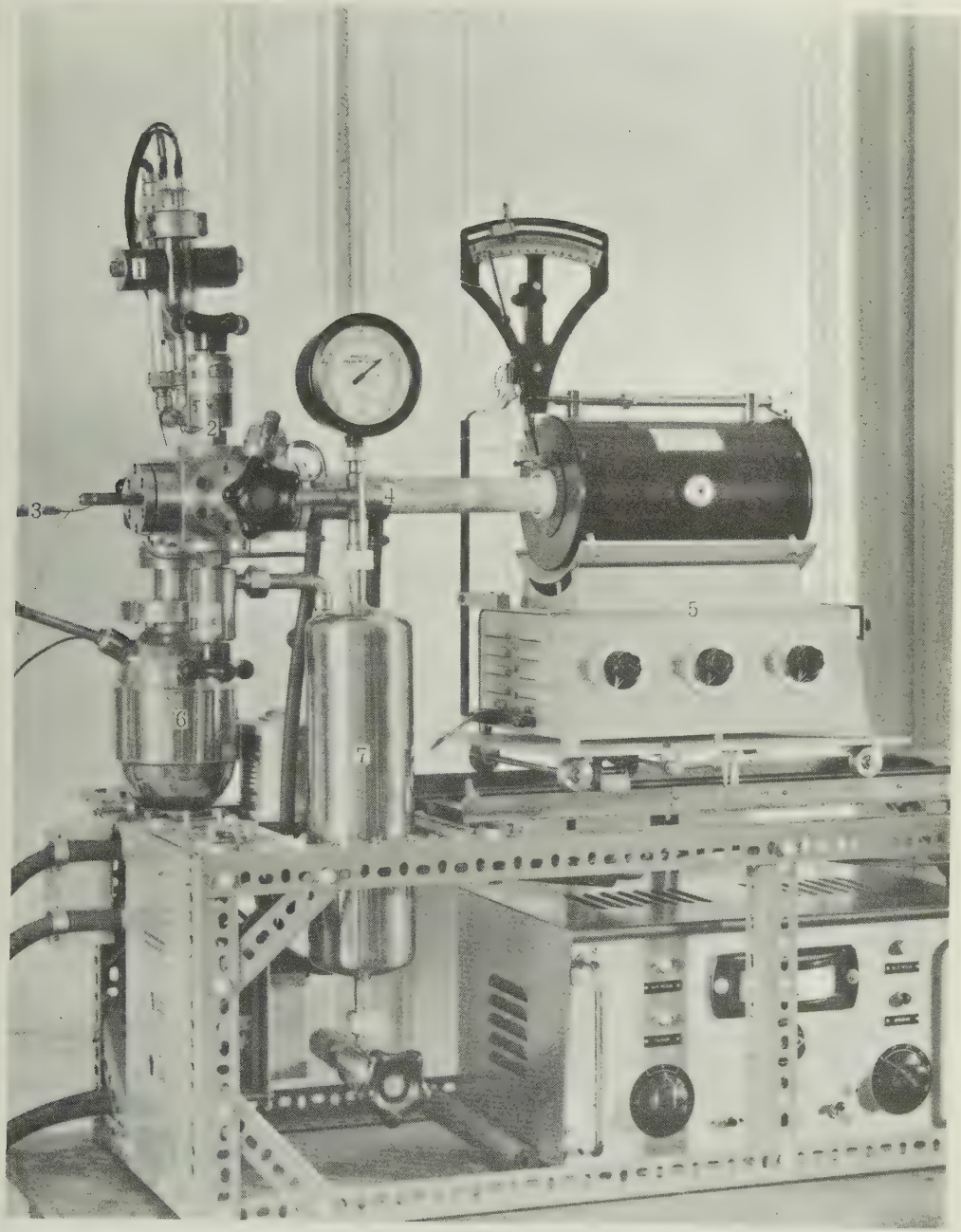


Figure 44 : Zirconium oxydé à l'air à la pression atmosphérique et examiné aux rayons X. Rayonnement CuKα. Filtre Ni. Méthode Debye et Scherrer.

1) 20° C. Zirconium.
2) 350° C. Zirconium et zircone cubique.
3) 600° C. Zircone monoclinique et traces de zircone cubique.
4) 1 000° C. Zircone monoclinique.



1-jauges
2-fuite réglable
3-thermocouple
4-tube en alumine
5-four
6-piège à azote liquide
7-réserve de gaz

Figure 45 : Four à atmosphère contrôlée.

réglable. On peut travailler soit en régime statique, pompage arrêté et pression identique dans l'enceinte et la réserve, soit en régime dynamique, la pression désirée étant maintenue par un réglage approprié des débits de pompage et d'admission.

Les résultats obtenus par oxydation sous un mm Hg d'oxygène en régime statique sont identiques à ceux résultant des oxydations dans l'air à la pression atmosphérique, à ceci près que le temps de transformation de la zircone cubique en zircone monoclinique est un peu plus court. Cette différence résulte du fait que le délai de mise en température du four est important, et que, même sous 10^{-6} mm Hg, l'oxydation commence pendant cette mise en température. Les différentes étapes de la transformation sont cependant respectées comme nous avons pu le constater en utilisant une pression de 10^{-3} mm Hg d'oxygène en régime dynamique.

En conclusion l'oxydation des couches minces de zirconium commence toujours par la formation de zircone cubique C.F.C. métastable qui se décompose pour donner naissance à de la zircone monoclinique suivant un processus identique, quels que soient, la nature et la pression du gaz oxydant et la température de traitement. Seule la vitesse de la transformation est influencée par les facteurs pression et température.

B - OXYDATION DES COUCHES MINCES ORIENTEES.

Quelles que soient les conditions d'oxydation, les différentes transformations structurales de l'oxyde sont identiques, que l'on parte de couches minces polycristallines ou de couches minces orientées de zirconium ; nous nous bornerons donc pour ces dernières aux expériences effectuées sous 10^{-5} mm Hg d'air qui permettent de suivre plus en détail les phases successives de l'oxydation.

B.1. **Couches minces déposées sur NaCl.**

B.1.1. Oxyde cubique.

L'oxyde cubique se développe en épitaxie sur le métal de façon à ce qu'au moins un axe [110] de l'oxyde soit parallèle à un axe [100] du métal. Nous avons classé les différentes relations d'épitaxie suivant les types de dépôts étudiés au chapitre II § C.

- Couche métallique à structure fibreuse autour d'un axe [100] du métal dans le plan de la préparation. L'oxyde cubique est également à structure fibreuse et l'axe de fibre du type [110] est tel que :

$$[110]_{\text{oxyde}} \;//\; [100]_{\text{métal}}$$

- Couche métallique monocristalline $(0\bar{3}.4)_{\text{métal}} // (001)_{\text{sel}}$. L'oxyde cubique a également une structure quasi-monocristalline telle que :

$$(001)_{\text{oxyde}} \;//\; (0\bar{3}.4)_{\text{métal}}$$

avec :

$$[110]_{\text{oxyde}} \;//\; [100]_{\text{métal}} \quad \text{et} \quad [1\bar{1}0]_{\text{oxyde}} \;//\; [243]_{\text{métal}} .$$

La figure 46 montre l'aspect du diagramme.

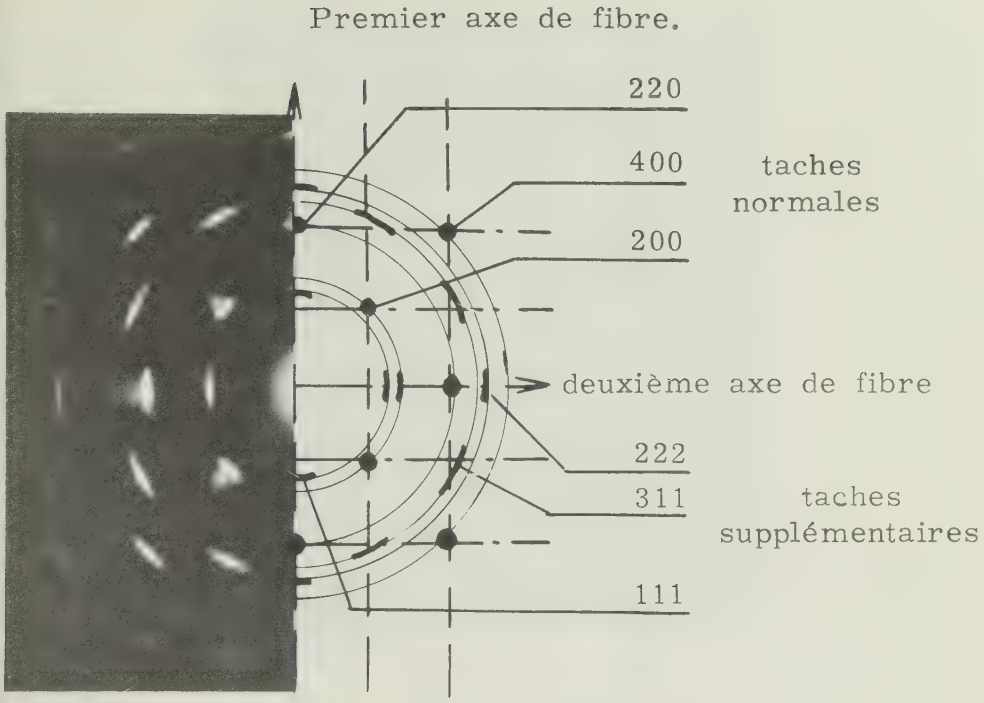


Figure 46 : Plan (001) de la zircone cubique accompagné de deux structures fibreuses.

A cette orientation monocristalline se superpose une structure fibreuse autour de l'axe [110] de l'oxyde parallèle à l'axe [100] du métal, la désorientation est voisine de ± 20° par rapport à la position d'orientation rigoureuse. Cette structure fibreuse est évidemment liée à celle du métal (chapitre II § C.1.3). D'autre part on sait que les cristallites du métal sont répartis entre deux familles ayant leurs axes [100] perpendiculaires, il n'est donc pas étonnant de trouver deux structures fibreuses de l'oxyde ayant leurs axes de fibre perpendiculaires. La distinction entre les deux positions de l'oxyde n'est pas possible dans le cas de l'orientation rigoureuse en raison de la symétrie quaternaire du diagramme de l'oxyde.

- Couche métallique d'orientation $(00.1)_{métal}$ // $(001)_{sel}$. L'oxyde cubique s'oriente de telle façon qu'un plan (111) soit parallèle au plan (00.1) du métal. A cette orientation monocristalline se superpose une structure fibreuse autour de $[111]_{oxyde}$ // $[001]_{métal}$, correspondant à l'oxydation des cristallites possédant la structure fibreuse $[001]_{métal}$// $[001]_{sel}$. Le schéma de la figure 47 met en évidence l'identité dans l'espace tridimensionnel des relations d'épitaxie que nous avons établies pour des plans.

B.1.2. Oxyde monoclinique.

La transformation cubique monoclinique s'opère par l'intermédiaire d'une phase cubique simple se traduisant par l'apparition des taches interdites (110), (210) etc... mais ceci ne change rien aux relations d'épitaxie entre zircone cubique C.F.C. et zircone monoclinique. Cette dernière se développe de façon que :

$$(001)_{\text{monoclinique}} \;//\; (001)_{\text{cubique}}$$

avec :

$$[110]_{\text{monoclinique}} \;//\; [110]_{\text{cubique}}$$

lorsque l'oxyde cubique à l'orientation $(001)_{\text{oxyde cubique}} \;//\; (0\bar{3}.4)_{\text{métal}}$. (figure 48).

Dans les autres cas l'oxyde monoclinique possède une structure fibreuse telle que l'axe de fibre $[110]_{\text{monoclinique}}$ soit parallèle à un axe $[110]_{\text{cubique}}$.

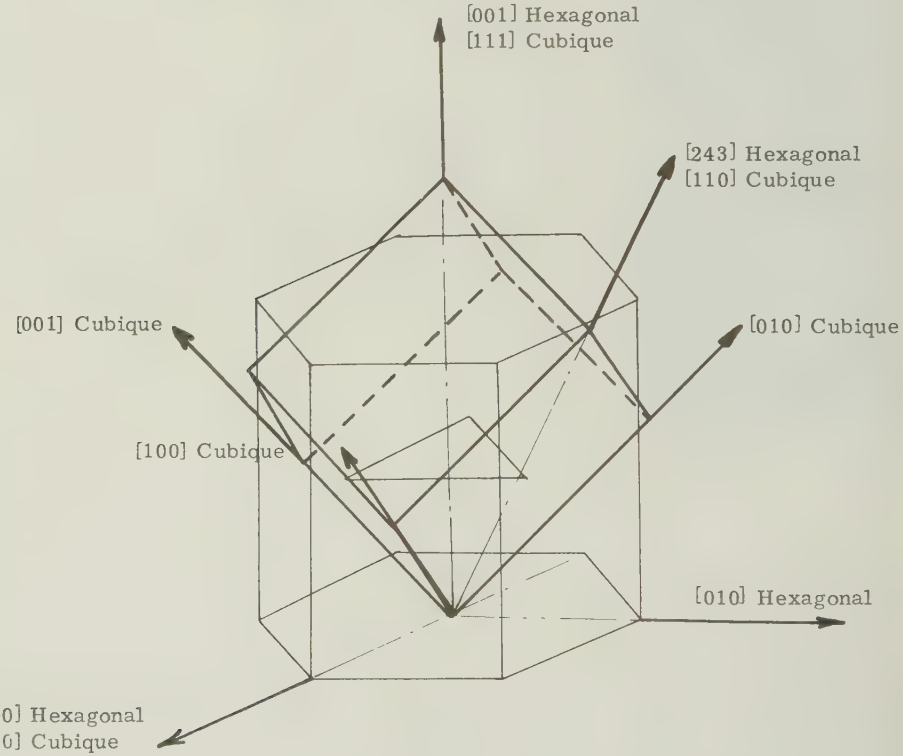


Figure 47 : Dispositions relatives des mailles cubique et hexagonale.

B.2. **Couches minces déposées sur fluorine.**

B.2.1. Oxyde cubique.

Le métal a une orientation (00.1) ; l'oxyde cubique s'oriente de façon à ce qu'un plan (111) de l'oxyde soit parallèle au plan (00.1) du métal, un axe [110] de l'oxyde étant parallèle à une direction [100] du métal.

Les diagrammes présentent, outre les taches normales du plan (111), les réflexions supplémentaires faibles (111), (331) etc... (figure 49). Nous avions tout d'abord interprété ces taches par une relation d'épitaxie $(112)_{\text{oxyde}} \;//\; (00.1)_{\text{métal}}$ (75). Toutefois la présence de deux types différents d'épitaxie pour une même orientation du métal - $(111)_{\text{oxyde}} \;//\; (00.1)_{\text{métal}}$ pour les dépôts sur

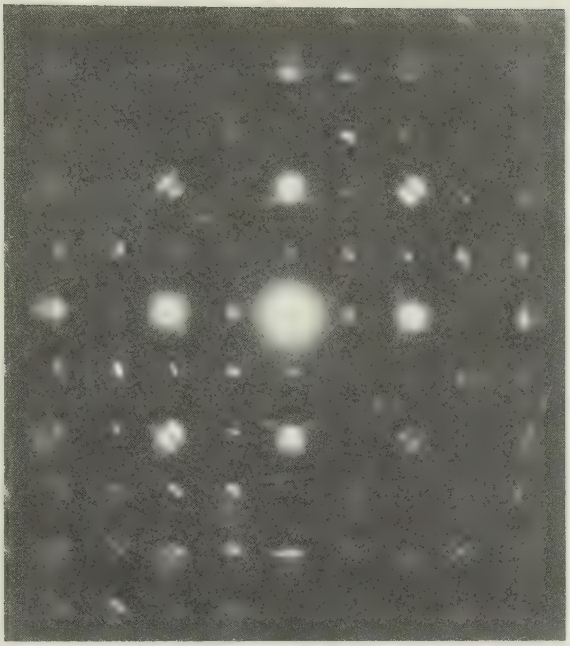


Figure 48 : Zircone monoclinique. Deux orientations (001) décalées de 90° et accompagnées de structures fibreuses.

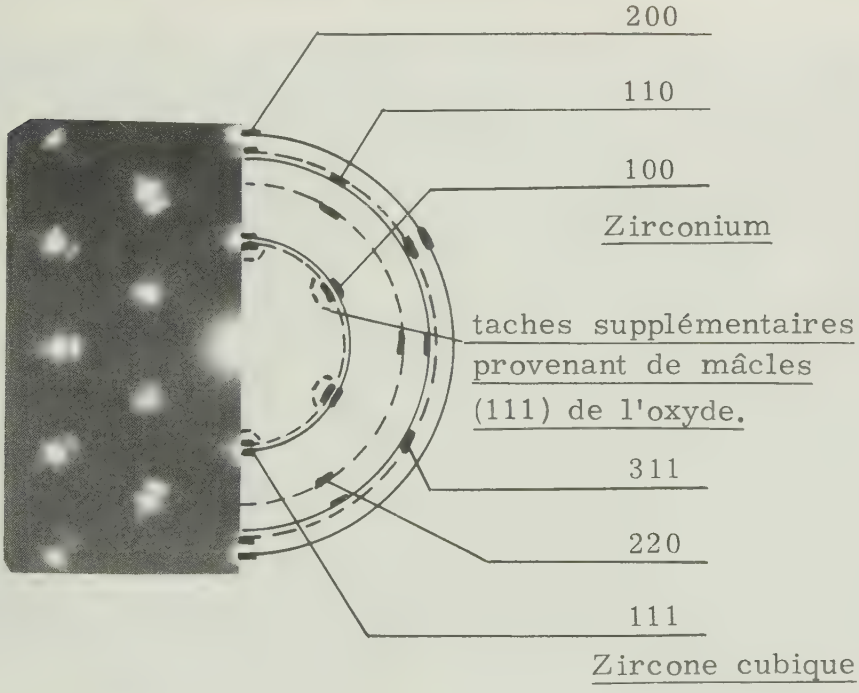


Figure 49 : Zircone cubique en épitaxie sur le zirconium. $(111)_{zircone}$ // $(00.1)_{métal}$ plus une structure fibreuse partielle autour de [110] oxyde.

NaCl et $(112)_{oxyde}$ // $(00.1)_{métal}$ pour les dépôts sur CaF_2 - était très surprenante, d'autant que les conditions d'oxydation étaient les mêmes. Pour élucider cette question nous avons effectué une série de diagrammes en faisant tourner l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons autour d'un axe [110] de l'oxyde ; cette expérience nous a montré que les taches supplémentaires pouvaient s'interpréter par une structure fibreuse autour de cet axe [110]. La désorientation n'est pas complète mais atteint cependant ± 40° par rapport à la position moyenne $(111)_{oxyde}$ // $(00.1)_{métal}$.

B.2.2. Oxyde monoclinique.

B.2.2.1. Aspect structural.

La croissance de l'oxyde monoclinique à partir d'une face (111) de l'oxyde cubique conduit à la formation de trois familles de cristallites ayant un axe $[110]$ // $[110]_{cube}$. Chacune de ces familles est telle que le plan $(\bar{1}11)_{monoclinique}$ demeure sensiblement parallèle à un plan (111) du cube (figure 50) c'est-à-dire que le plan de ces cristallites parallèle au plan $(\bar{1}11)$ du cube oscille de ± 15° autour de l'axe $[110]_{monoclinique}$ par rapport à la position moyenne $(111)_{monoclinique}$// $(\bar{1}11)_{cube}$.

Il apparaît sur les diagrammes, en plus des taches intenses provenant de l'orientation que nous venons de décrire, des taches faibles telles que (100), (311) etc... dues à la transformation de la structure fibreuse autour de l'axe [110] cubique décrite au § B.2.1. ci-dessus.

B.2.2.2. Aspect morphologique.

Au cours de l'oxydation la morphologie de la couche mince se modifie profondément. L'aspect micrographique au début de la transformation est très complexe. Le relâchement des contraintes engendrées par la formation de l'oxyde se fait d'abord par déformation plastique tant que l'oxyde est à symétrie cubique. Au moment où apparaissent les premiers germes d'oxyde monoclinique le taux de contrainte est tel qu'il engendre la formation de petits blocs relativement parfaits séparés par des parois de faible désorientation suivant un processus analogue à celui de l'écrouissage. La figure 51 met en évidence de tels blocs dont les plus gros ont des dimensions inférieures à 250 Å.

B.2.3. Oxydation de couches minces laissées sur leur support.

Nous avons oxydé dans l'air à la pression atmosphérique des couches minces orientées sur fluorine et laissées sur leur support. L'orientation est vérifiée sur un échantillon témoin. L'évolution structurale de l'oxyde en fonction du temps et de la température est la même que celle que nous avons décrite précédemment, mais la morphologie des couches change profondément. En fin d'oxydation, le film est polycristallin et les cristaux sont très petits. Il est très difficile d'en préciser la taille ; en effet lorsque le film d'oxyde est monoclinique, il est très isolant et il est pratiquement impossible d'obtenir des images nettes à fort grossissement même en utilisant un canon à décharge. Etant donné l'aspect des diagrammes on peut penser que ces dimensions sont très inférieures à 100 Å. Nous expliquerons ce résultat à partir du schéma général que nous allons développer maintenant.

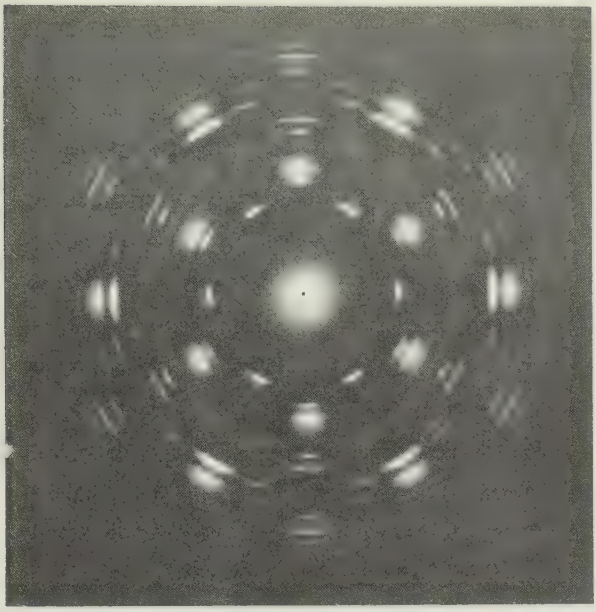


Figure 50 : Zircone monoclinique. Trois plans (111) décalés de 60° et accompagnés d'orientations fibreuses autour des directions [110].

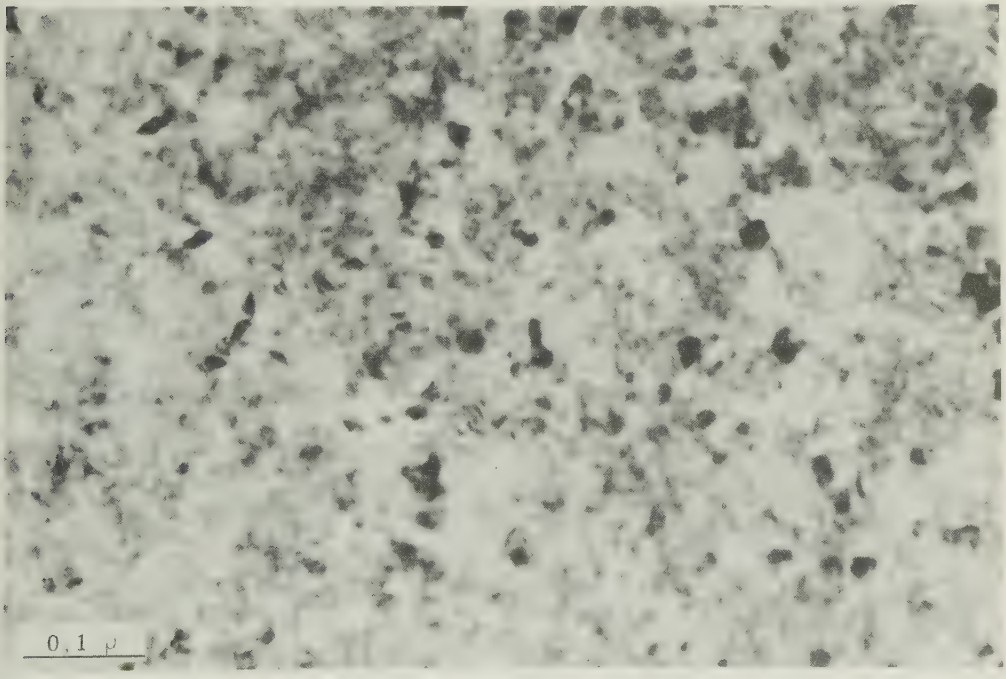


Figure 51 : Formation de la zircone monoclinique dans la matrice cubique.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les expériences que nous venons de décrire ont montré que l'oxydation des couches minces de zirconium commençait toujours par la formation de zircone cubique, et que cette forme de l'oxyde était instable. Nous traiterons en détail au chapitre V la formation de l'oxyde cubique après avoir exposé les résultats obtenus sur le métal massif. Nous porterons notre attention ici sur le caractère instable de la zircone cubique et sur le mécanisme de la transformation zircone cubique - zircone monoclinique.

Nous avons de fortes raisons de penser que la phase cubique C.F.C. n'est pas stoechiométrique. En effet, une couche mince complètement oxydée sous forme cubique à 320°C (sous 10^{-5} mm Hg d'air) puis chauffée dans l'oxygène sous 1 mm Hg à 400°C, devient monoclinique et sa couleur passe du gris bleu au blanc. Or, différents Auteurs (1, 28) ont montré que la première couche d'oxyde de couleur grise, qui se forme sur le métal massif, n'était pas stoechiométrique, et que la couleur virait au blanc lorsque l'oxyde, détaché du métal et chauffé dans l'oxygène, atteignait la composition ZrO_2. D'autre part, on sait que la zircone cubique stable à haute température n'est pas stoechiométrique (1, 3).

La structure de la zircone cubique n'est pas connue avec certitude ; toutefois, les déterminations effectuées sur des zircones stabilisées (4) laissent penser qu'elle est du type fluorine et que le groupe d'espace est F m 3 m. Le paramètre de la maille étant 5,07 Å, les ions oxygène ont des liaisons anormalement courtes de 2,56 Å. L'insertion de nouveaux ions oxygène dans cette structure lacunaire va induire une contrainte suffisante pour provoquer un réarrangement qui va normaliser la longueur de ces liaisons. Supposons que la distance oxygène-oxygène atteigne 2,70 Å par déplacement des ions suivant des directions [111]. Ceci peut se faire sans modifier l'emplacement des ions zirconium car les distances zirconium oxygène ont encore une valeur normale de 2,06 Å après le déplacement. Le groupe d'espace doit être ramené à P m 3 m puisque les ions oxygène occupent maintenant des positions x, x, x. Or, nous avons vu que le diagramme C.F.C. de la zircone donnait naissance à un diagramme cubique simple de même paramètre lorsque l'on poursuivait le chauffage assez longtemps, aussi bien sous 10^{-5} mm Hg d'air qu'à la pression atmosphérique. Nous avons calculé les intensités théoriques des différentes réflexions de ce nouveau système en prenant les valeurs de facteurs de diffusion atomique données par les Tables Internationales de Cristallographie. Le Tableau suivant permet d'établir la comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs moyennes mesurées par microdensitométrie sur plusieurs clichés pris dans les mêmes conditions et correspondant à des échantillons oxydés une heure sous 10^{-5} mm Hg d'air à 340°C.

Réflexion	I/I_o calculé	I/I_o observé
100	14	7
110	20	12
111	100	100
200	46	35
210	23	9
211	19	15
220	88	50

La correspondance sans être parfaite est satisfaisante. En effet, le calcul théorique n'est qu'une première approximation d'abord parce que nous nous sommes placés en théorie cinématique sans aucun terme correctif, ensuite parce que les valeurs des facteurs de diffusion pour l'oxygène et le zirconium n'ont pas été déterminées par la même méthode. D'autre part, les mesures, malgré le soin apporté, sont assez dispersées pour deux raisons, premièrement la détermination des aires réelles des pics de diffraction sur les enregistrements densitométriques est délicate ; deuxièmement il existe, pratiquement toujours, une légère structure fibreuse superposée au diagramme polycristallin qui change le facteur de multiplicité à appliquer aux différentes réflexions. Cette analyse nous permet cependant de conclure que la transformation de la zircone C.F.C. sous-stoechiométrique en zircone monoclinique de composition ZrO_2 s'amorce par un déplacement préférentiel des ions oxygène suivant les directions [111] du cube.

Ce mécanisme a été observé essentiellement à basse température, aussi bien pour les oxydations sous 10^{-5} mm Hg que sous une atmosphère. Dans le cas particulier des chauffages rapides sous 10^{-5} mm Hg, la décomposition en phase cubique simple est incomplète et il se forme de la zircone quadratique à 700°C par une transformation brutale (§ A.1.1). Si on provoque la décomposition de la phase C.F.C. en structure cubique simple par un chauffage prolongé à 350°C, puis que l'on augmente brutalement la température jusqu'à 700°C la phase quadratique n'apparaît pas. Nous sommes donc en présence de deux mécanismes différents. Les transformations lentes sont sous le contrôle de la diffusion, alors que la transition cubique-quadratique est du type martensitique. Nous n'avons pu établir avec certitude les relations d'épitaxie entre la zircone cubique et la zircone quadratique en raison de la trop faible différence de paramètres. Toutefois, puisque la zircone monoclinique, stade final de la transformation, est telle que $(111)_{monoclinique} // (111)_{cubique}$ avec $[110]_{monoclinique} // [110]_{cubique}$, on peut raisonnablement penser que la relation entre les formes cubique et quadratique est $(111)_{quadratique} // (111)_{cubique}$. La transformation se ferait alors par glissement spontané sur les plans (111) du cube.

La forme stable de la zircone qui apparait à la fin des réactions d'oxydation est monoclinique. Il nous faut donc maintenant étudier d'une part la transition entre la forme cubique simple et la forme monoclinique, et d'autre part la transition entre la phase quadratique et la phase monoclinique. Nous avons vu que cette dernière était très rapide et avait lieu dans un très faible intervalle de températures (§ A.1.1.). Ce résultat s'explique bien par le mécanisme de glissement et maclage que nous avons décrit au chapitre I, et qui a été mis en évidence par H. Curien et collaborateurs (15) puis confirmé par J.E. Bayley.

La transformation cubique simple - monoclinique s'effectue lentement par un mécanisme sous le contrôle de la diffusion mais qui fait intervenir un plan quasi-invariant puisque nous savons que les plans (110) du cube ne sont pratiquement pas déformés durant cette transformation. Pour expliciter ce phénomène nous avons exprimé les coordonnées des atomes de la maille monoclinique déterminées par J.D. Mc Cullough et K.N. Trueblood (11) dans le système d'axe cubique, à l'aide de la matrice :

$$M = \begin{Vmatrix} a_M/a & 0 & c_M \cos.\beta/a \\ 0 & b_M/a & 0 \\ 0 & 0 & c_M \sin.\beta/a \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1,0144 & 0 & -0,16838 \\ 0 & 1,0264 & 0 \\ 0 & 0 & 1,0339 \end{Vmatrix}$$

Les coordonnées sont rapportées au paramètre a de la maille cubique ; a , b , c et β sont les paramètres de la maille monoclinique. Le changement d'axes tient compte de la relation d'épitaxie $(001)_{monoclinique} // (001)_{cubique}$ avec $[100]_{monoclinique} // [100]_{cubique}$ et suppose que les centres de symétrie coïncident. La correspondance ion-ion se fait dans des plans (101) du cube suivant des directions voisines de $[12\bar{1}]$ comme le montre le schéma de la figure 52. Ces directions du type [112] sont les directions normales de glissement des structures C.F.C. L'hypothèse d'une transformation sous le contrôle de la diffusion mais présentant des caractères martensitiques, paraît donc fondée. Différents Auteurs et notamment A.H. Geisler (76) ont montré, sur un grand nombre de transformations s'effectuant par le processus ci-dessus, que le plan invariant de la phase transformée était du type (hhl). Or, le déplacement des ions dans la transformation cubique-monoclinique a lieu dans des plans (101) suivant des directions $[12\bar{1}]$ c'est-à-dire parallèlement à des plans (111) que les relations d'épitaxie nous apprennent être parallèles aux plans $(11\bar{1})$ monocliniques. Nous pouvons donc en déduire que les plans pseudo-invariants dans la zircone monoclinique sont du type (111), entrant dans le cadre général (hhl).

Pour établir le schéma de la figure 52, nous avons choisi une correspondance particulière entre les mailles cubique et monoclinique, mais les axes a, b, c, de la maille cubique sont, en fait, indiscernables et tous les plans (110) doivent jouer statistiquement le même rôle. Il en est bien ainsi puisque l'intensité de l'anneau (220) ne varie que très peu au cours de la transformation sur les diagrammes des couches polycristallines, et que les diagrammes des couches monocristallines présentent des symétries pseudo-cubiques.

Nous avons établi que le début de la transformation zircone C.F.C. - zircone monoclinique se traduisait par une diffusion préférentielle des ions oxygène suivant des directions [111] du cube ; or, le schéma complet de la transformation que nous venons de décrire implique un déplacement de ces ions suivant des directions [112]. En fait, le déplacement qui amène la longueur de la liaison oxygène-oxygène de 2,53 Å à 2,70 Å est très faible. Si la direction de propagation est [111], les coordonnées passent de 0,25-0,25-0,25 à 0,233-0,233-0,233, alors que si cette direction est [112] les nouvelles coordonnées seront 0,238-0,238-0,233, les diagrammes de diffraction correspondants sont indiscernables, mais pour respecter les conditions de symétrie, la phase cubique simple sera désormais appelée pseudo-cubique simple.

La phase monoclinique prend naissance simultanément en de nombreux points de la couche mince d'oxyde cubique. Les dimensions des cristallites qui se forment sont limitées car à grande distance la distorsion entre les deux réseaux devient importante. D'autre part, chacun de ces cristallites a une orientation légèrement différente des autres ; à la rencontre, nous aurons donc un joint de grain de faible désorientation. L'étude morphologique à montré que la taille de ces grains était inférieure à 250 Å. A partir du schéma proposé, on ne peut expliquer une telle taille qu'en introduisant des mâcles (110) et des défauts d'empilement dans la zircone monoclinique. Un examen attentif des clichés révèle effectivement la présence de défauts dans les grains, mais leurs faibles dimensions ne permettent pas d'en préciser la nature. La mise en évidence par J.E. Bayley (16) de défauts d'empilements dans la zircone monoclinique après transformation quadratique - monoclinique montre toutefois que notre hypothèse est vraisemblable.

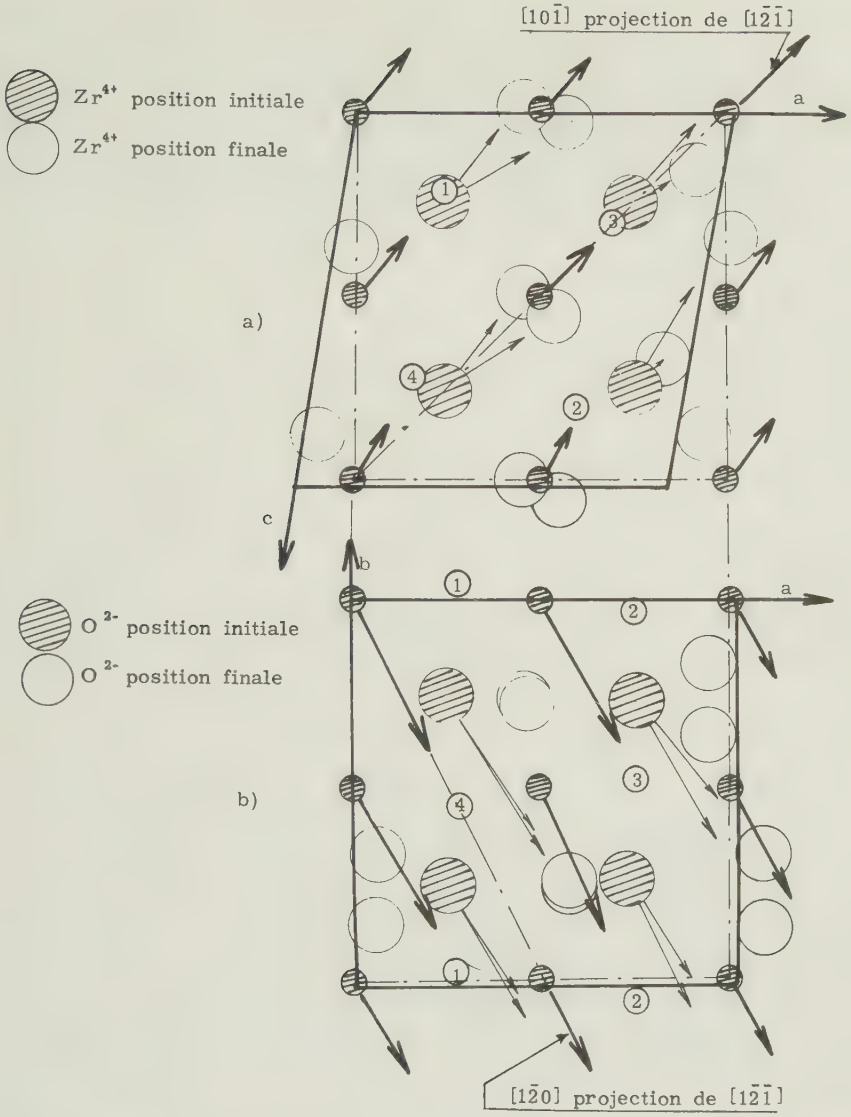


Figure 52 : Schéma de déplacement des ions dans la transformation zircone cubique - zircone monoclinique.
a) Projection sur le plan (010) monoclinique.
b) Projection sur le plan (001) monoclinique.

Lorsque l'oxydation est effectuée sur une couche mince non détachée de son support, la dilatation qui accompagne la transformation ne peut se faire normalement que dans l'espace libre au-dessus de la couche mince, mais non dans son plan. Par suite, le degré de désorientation entre les germes d'oxyde sera très grand et la dimension de ces germes très petite ; c'est bien ce que l'on observe expérimentalement (§ B.2.3.).

En conclusion, l'oxydation de couches minces de zirconium obtenues par vaporisation commence toujours par la formation de zircone cubique C.F.C., non stoechiométrique et instable, qui se transforme en zircone monoclinique par un mécanisme associant la diffusion à des glissements laissant quasi-invariants une famille de plans (110). Toutefois, en atmosphère raréfiée, le mécanisme est du type purement martensique lorsque l'oxydation est effectuée à haute température, et dans ces conditions, il se forme de la zircone quadratique, intermédiaire entre la forme cubique et la forme monoclinique.

CHAPITRE IV

OXYDATION DU ZIRCONIUM A L'ÉTAT MASSIF

A - BUT DE L'ETUDE - DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

A.1. **But de l'étude.**

Le but de notre travail est la détermination de la structure et de la morphologie des produits de la réaction gaz oxydant - métal dans les premiers instants de l'oxydation du zirconium. Ayant établi les caractères de l'oxydation des couches minces, nous devions déterminer si les mêmes conclusions s'appliquaient au métal massif. Pour cela, il a fallu d'abord fixer des conditions expérimentales telles que l'on puisse effectivement observer les toutes premières étapes de l'oxydation.

A.2. **Détermination des conditions expérimentales.**

Deux critères principaux ont guidé notre choix :

1/ La surface des échantillons doit être exempte de contamination et la préparation doit conduire à des résultats reproductibles.

2/ Les conditions thermodynamiques doivent se rapprocher autant que possible de celles utilisées pour l'établissement des cinétiques, et de plus être telles que l'on obtienne des épaisseurs d'oxyde compatibles avec l'observation par transmission au microscope électronique dans des temps raisonnables. La comparaison avec l'oxydation des couches minces vaporisées sera toujours possible étant donné que l'on possède des renseignements sur l'évolution de la structure de ces dernières entre 10^{-5} mm Hg d'air et la pression atmosphérique pour une gamme de température s'étendant de 20° C à 800° C.

Nous allons examiner successivement ces deux éléments fondamentaux du choix.

A.2.1. Choix de l'état de surface.

Différents Auteurs (1,40) et en particulier tout récemment D. L. Douglass et J. Van Landuyt (77) ont montré que l'homogénéité des films d'oxyde et la forme des cinétiques d'oxydation étaient étroitement liées à l'état de surface initial du métal. Pour une même qualité de métal, l'oxydation des surfaces polies mécaniquement est plus rapide que celle des surfaces polies chimiquement et les échantillons recuits et non polis présentent une hétérogénéité plus grande que les échantillons recuits et polis chimiquement.

Pour effectuer notre choix, on a oxydé sous 10^{-3} mm Hg d'oxygène à 300°C, pendant des temps croissants, une série d'échantillons Van Arkel et une série d'échantillons Kroll comportant des plaquettes polies mécaniquement au diamant 12 µ, polies chimiquement (voir § A.4.1) et polies électrolytiquement.

Tous les échantillons sont à l'état recuit ; la dimension des grains varie entre quelques dizaines et quelques centaines de µ. Les conditions expérimentales sont fixées pour être certain de travailler sur les toutes premières couches d'oxyde. La succession des teintes d'interférence qui apparaissent sur les échantillons au cours du temps, permet de classer qualitativement ces échantillons suivant leur vitesse d'oxydation, du moins tant que l'oxydation différentielle des grains n'est pas trop importante. Après 6 heures à 300°C sous 10^{-3} mm Hg d'oxygène, le zirconium Van Arkel et le zirconium Kroll polis mécaniquement ont un aspect identique qui révèle une oxydation plus sévère que celle des échantillons de Van Arkel et de Kroll polis chimiquement.

Les échantillons de Van Arkel et de Kroll polis électrolytiquement sont les moins oxydés.

On retrouve donc la classification établie quantitativement par E.A. Gulbransen et K.F. Andrew (40) lors de leurs études de cinétiques.

Les différences de vitesse observées résultent de la présence ou de l'absence d'un film de contamination jouant le rôle de passivateur. Les diagrammes de diffraction électronique, en réflexion, de l'état initial montrent qu'il existe toujours des traces d'hydrure (ou de composés complexes de maille voisine de l'hydrure) après le polissage chimique, et de la zircone cubique après le polissage électrolytique, malgré des rinçages nombreux effectués rapidement à la sortie du bain de polissage. D'autre part, après 6 heures de traitement à 300°C sous 10^{-3} mm Hg d'oxygène, les différents grains d'une surface polie chimiquement présentent de légères différences de ton dans la teinte jaune pâle et de petits ilôts jaune d'or répartis au hasard, alors que les surfaces polies électrolytiquement gardent leur aspect initial. Il faut au minimum 12 heures de traitement pour que l'on commence à distinguer l'oxydation différentielle des grains sur les surfaces polies électrolytiquement. La zircone cubique qui se forme dans le bain de polissage est donc protectrice. Les échantillons polis chimiquement sont moins bien protégés et l'hydrure (ou composés complexes) fixé sur la surface provoque même l'apparition de sites d'oxydation accélérée comme le montre la figure 53 relative à un échantillon insuffisamment rincé et soumis à une oxydation de une minute à 500°C sous 1 mm Hg d'oxygène. L'oxydation dans ces conditions est toutefois moins rapide que celle des surfaces polies mécaniquement, les causes de cette différence sont l'état d'écrouissage et la plus grande surface active créés par le polissage mécanique. L'influence de l'écrouissage peut être mis en évidence directement en oxydant dans les mêmes conditions deux échantillons polis chimiquement dont l'un est à l'état recuit et l'autre brut de laminage à froid. L'échantillon laminé non recuit s'oxyde plus vite et de façon moins homogène que l'échantillon recuit.

Du point de vue structural, les trois types d'échantillons ont une évolution parallèle ; il se forme d'abord de la zircone cubique qui se transforme en zircone monoclinique par différentes phases intermédiaires. La reproductibilité des essais est très satisfaisante dans tous les cas.

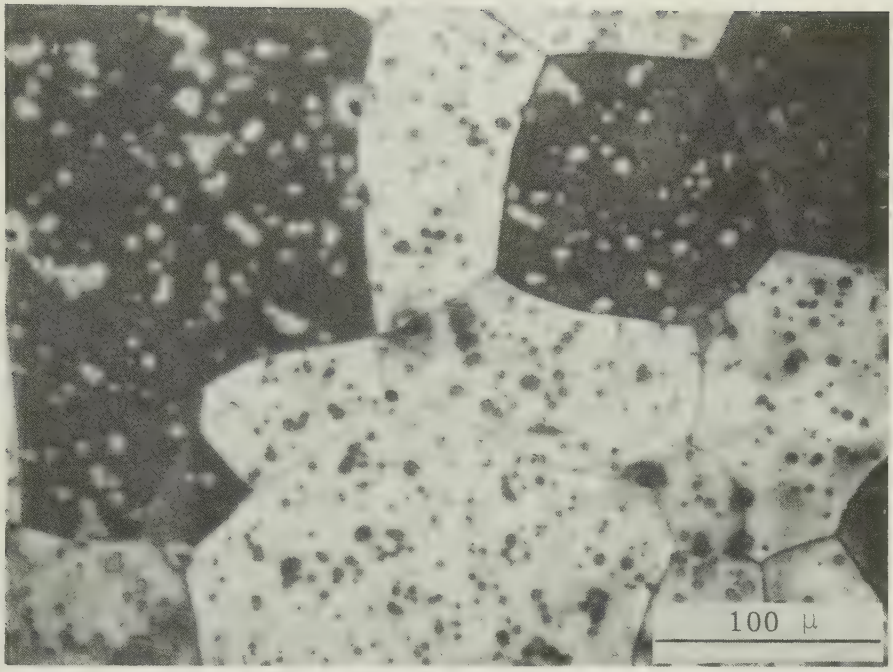


Figure 53 : Oxyde formé à 500°C en une minute sous un mm Hg d'oxygène, sur du zirconium Van Arkel poli chimiquement. Piqûres d'attaque dues à un mauvais rinçage.

Après cette étude, nous avons retenu comme métal le zirconium Van Arkel afin de nous affranchir d'une influence possible des impuretés, surtout l'oxygène en solution et comme méthodes de préparation des surfaces : le polissage mécanique au diamant 12 µ, et le polissage chimique, qui, malgré les inconvénients signalés, possède sur le polissage électrolytique l'avantage de ne pas créer de zircone.

A.2.2. Choix des conditions thermodynamiques.

Après différents essais dont les résultats seront intégrés au § B, nous avons opté pour une pression de un mm Hg d'oxygène. Le domaine de température a été borné à 600°C. En effet jusqu'à cette température, la pression résiduelle de 10^{-6} mm Hg d'air qui règne dans le four de traitement est suffisante pour éviter la formation d'oxyde au cours du chauffage mais il n'en est plus de même au-delà de 600°C.

A.3. **Appareillage.**

La figure 45 donne une vue d'ensemble du four à atmosphère contrôlée que nous avons utilisé et dont la description a été faite au chapitre III § A.3. Les échantillons sont disposés horizontalement sur une plaquette en zircone, seule l'évolution de la face libre est donc à prendre en considération.

Les examens des pellicules d'oxyde sont effectués en diffraction électronique par réflexion ou par transmission, soit dans un diffracteur dont la

tension d'accélération est 50 KV, soit avec la platine haute résolution d'un microscope électronique fonctionnant sous 100 KV. Le diffracteur est muni d'une platine chauffante permettant de suivre l'évolution de l'oxydation d'un échantillon massif en diffraction par réflexion.

Les études par diffraction de rayons X ont été faites avec un montage goniométrique muni d'un monochromateur en queue.

A ces différentes méthodes d'investigation sont associés des examens au microscope métallographique.

A.4. **Techniques expérimentales.**

A.4.1. Préparation des échantillons.

Les échantillons sont prélevés dans de la tôle de zirconium Van Arkel sous forme de plaquettes de 10 × 10 × 1 mm (voir analyse du métal chapitre II § B.2). Après polissage mécanique jusqu'au diamant 12 μ les plaquettes sont recuites sous vide une heure à 850°C.

Les échantillons destinés au polissage chimique sont alors repris par polissage mécanique au diamant jusqu'au grade 0,5 μ puis polis chimiquement dans le mélange HF 5 % ; HNO_3 45 % ; H_2O 50 %. Les rinçages qui suivent cette attaque sont effectués rapidement à la sortie du bain et très soigneusement, l'homogénéité de l'oxydation ultérieure est en effet étroitement liée à celle de l'attaque chimique comme nous l'avons vu au § A.2.1. Les échantillons utilisés bruts de polissage mécanique sont repris au diamant 12 μ après le traitement de recuit.

A.4.2. Séparation des pellicules d'oxyde d'avec le métal.

Les pellicules minces d'oxyde formées à basse température sur le zirconium sont extrêmement adhérentes au métal et il faut dissoudre sélectivement le métal dans un bain fluoronitrique pour obtenir la séparation. La protection de l'oxyde par un vernis est insuffisante pour éviter sa fragmentation et sa dispersion dans le bain d'attaque. Afin d'obtenir de grandes surfaces exploitables, nous avons utilisé un enrobage à l'araldite, en procédant de la façon suivante :

- Les échantillons sont placés dans de petits bacs en carton, la face non oxydée reposant sur le fond du bac. Les godets sont remplis d'araldite.

- Après durcissement de 48 heures à la température ambiante, on abrase mécaniquement l'échantillon enrobé de façon à réduire l'épaisseur du métal à 50 μ. On procède ensuite à la dissolution sélective du métal dans le bain fluoronitrique. La couche d'oxyde reste entièrement sur l'araldite.

- Les surépaisseurs de l'enrobage sont éliminées par sciage. La couche d'oxyde est extraite soit sur réplique rhodoïd soit par arrachage au scotch.

Les répliques rhodoïd sont recouvertes de carbone avant dissolution dans l'acétone. On possède ainsi une réplique directe de l'oxyde côté métal partout où la réplique rhodoïd n'est pas extractive. D'autre part, le carbone évite la recristallisation de l'oxyde sous l'effet de la chaleur dégagée par le passage du faisceau d'électrons. Nous avons remarqué en effet que l'oxyde examiné sans support était porté à une température suffisante pour recristalliser à cause de son caractère isolant.

L'extraction au scotch est une méthode peu élégante puisqu'il faut récupérer les fragments de la couche d'oxyde dans le bain de chloroforme servant à la dissolution de l'adhésif. Cependant, ce mode opératoire est intéressant dans le cas des couches composites car on peut en séparer les différents éléments. C'est ainsi que nous avons pu observer indépendamment la partie orientée, au contact du métal, et la partie polycristalline d'une pellicule d'oxyde formée en trois minutes à 400°C, sous un mm Hg d'oxygène, sur un échantillon à gros grains laissé brut de polissage au diamant 12 μ.

La figure 54 résume les différentes étapes de la méthode de séparation. La figure 55 est relative à un exemple d'application aux couches composites. La micrographie 55 a) représente, avant séparation du métal, la couche d'oxyde formée sur un échantillon poli grossièrement au diamant 12 μ puis oxydé trois minutes à 400°C sous un mm Hg d'oxygène. La couche de métal écrouie donne naissance à de l'oxyde polycristallin représenté par son diagramme figure 55 b), tandis que le métal sain sous-jacent conduit à la formation d'oxyde orienté dont la figure 55 c) donne le diagramme pour un grain.

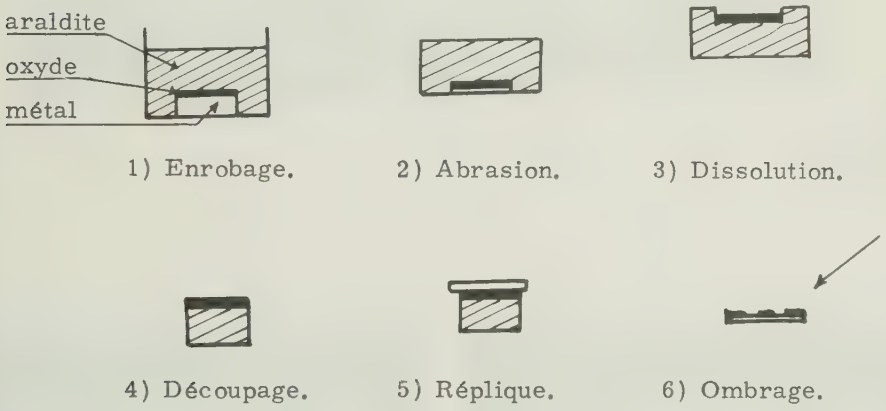


Figure 54 : Méthode de décollement des films d'oxyde.

La méthode que nous venons de décrire présente en outre l'avantage de permettre deux autres types d'examens en plus de la microscopie et de la diffraction électroniques par transmission :

1/ La couche d'oxyde restant sur l'araldite est complète et on peut l'observer facilement en microscopie optique par réflexion. On dispose donc d'un moyen supplémentaire pour étudier la morphologie de l'interface métal oxyde.

2/ L'araldite est amorphe, elle constitue donc un excellent support pour les études par diffraction de rayons X au moyen de méthodes goniométriques lorsque les pellicules d'oxyde sont trop épaisses pour être examinées en diffraction d'électrons, par transmission. Par contre, son caractère isolant interdit toute observation en diffraction électronique par réflexion, même en utilisant un canon à décharge.

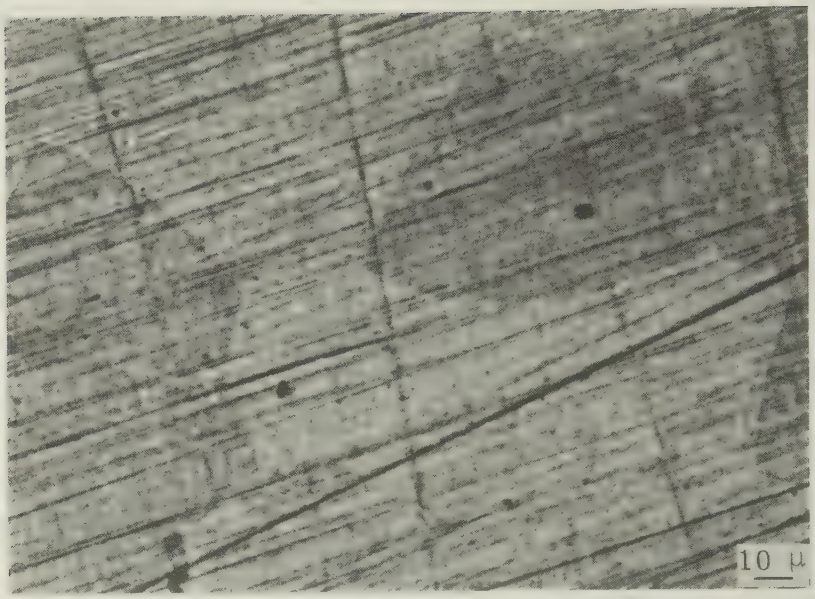


Figure 55 a) : Surface de zirconium polie grossièrement au diamant 12μ et oxydée trois minutes à 400°C sous un mm Hg d'oxygène.

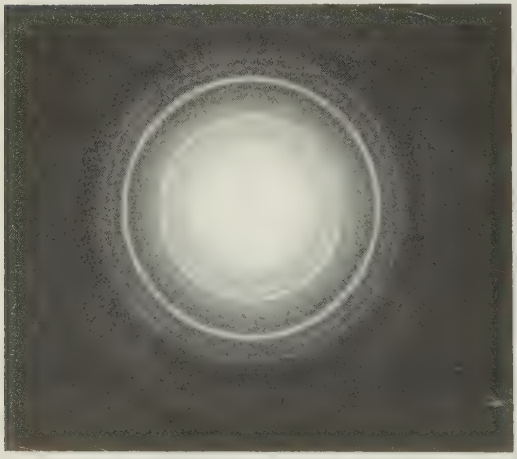


Figure 55 b) : Diffraction haute résolution en transmission de la partie désorientée.

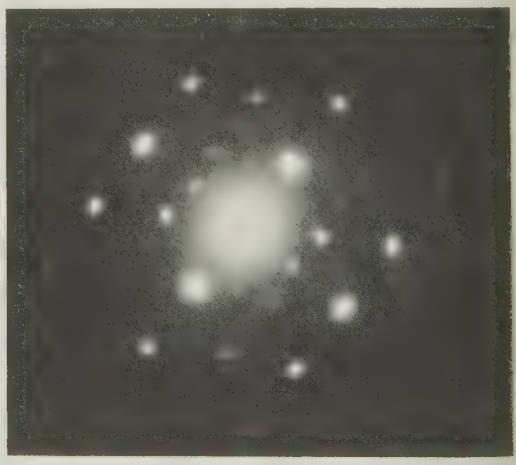


Figure 55 c) : Diffraction haute résolution en transmission de la partie orientée.

B - STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES FILMS D'OXYDE

B.1. **Evolution de la structure en fonction de la température.**

B.1.1. Pression un mm Hg d'oxygène.

Pour les raisons expliquées au § A.2.2, la plupart de nos expériences furent effectuées sous un mm Hg d'oxygène.

B.1.1.1. Etude en diffraction électronique par réflexion.

Des échantillons polis mécaniquement au diamant 12 μ et des échantillons polis chimiquement furent soumis à des oxydations pendant des temps croissants à des températures comprises entre 250°C et 600°C.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus en diffraction par réflexion :

Temps en minutes	1	3	5	10	60
250°C.			C.F.C	Intermédiaire	Monoclinique
300°C.			C.F.C	Intermédiaire	Monoclinique
350°C.		C.F.C	Intermédiaire	Intermédiaire	Monoclinique
400°C.	C.F.C	Intermédiaire	Intermédiaire	Monoclinique	Monoclinique
500°C.	C.F.C	Intermédiaire	Intermédiaire	Monoclinique	Monoclinique
600°C.	Intermédiaire	Intermédiaire	Intermédiaire	Monoclinique	Monoclinique

Les résultats sont identiques en ce qui concerne les échantillons polis mécaniquement et polis chimiquement, mais ces derniers présentent des structures fibreuses marquées comme en témoignent les figures 56 a) et b) relatives respectivement à des traitements de une et trois minutes à 400°C.

La structure intermédiaire est du type cubique simple, mais elle est généralement accompagnée de l'interférence (111) monoclinique.

B.1.1.2. Etude par diffraction électronique en transmission.

En diffraction électronique haute résolution en transmission, les diagrammes présentent toujours un mélange de structures. De façon générale, figurent les interférences de la zircone monoclinique et la réflexion (111) cubique. En raison du peu de différence entre les structures, il subsiste une ambiguité quant à la présence d'autres raies supplémentaires. A l'aide du diagramme de la figure 57, dont le tableau ci-après donne l'analyse, nous allons montrer comment on peut lever en partie cette ambiguité.

d	I	Indice	d	I	Indice
5,10	f	100 M ?	1,70	f	202 M
3,63	m	110 M ?	1,65	m	013 M ?
3,18	tf	$\bar{1}11$ M	1,60	ttf	212 M
2,92	f	?	1,55	m	131 M ?
2,84	F	111 M	1,47	m	113 M
2,62	TF	002 M	1,42	m	222 M
2,54	TF	200 M ?	1,37	tf	132 M
2,34	tf	021 M	1,30	ttf	004 M
2,30	f	?	1,27	m	400 M ?
2,20	f	102 M	1,25	tf	204 M
2,05	f	?	1,22	tf	102 M
1,82	TF	220 M ?			

La répartition des intensités suggère une structure fibreuse autour de [110] monoclinique disposé perpendiculairement au plan de la préparation. Une série de diagrammes effectués en inclinant l'échantillon par rapport au faisceau montre qu'il existe effectivement une structure fibreuse superposée à la répartition polycristalline. Les interférences affectées d'un point d'interrogation dans le tableau n'appartiennent pas à des plans en zone avec l'axe de fibre et ont des intensités anormalement élevées par rapport à la réflexion (111) monoclinique qui peut servir de référence pour la partie polycristalline. On peut donc en déduire que pour ces réflexions il y a superposition. L'ensemble des raies non indicées et des superpositions définit une maille cubique simple identique à celle que nous avons trouvée au chapitre III, et à celle de la structure intermédiaire des diagrammes par réflexion.

Il subsiste cependant une contradiction entre les deux séries de résultats que nous venons de présenter. En effet, les diagrammes par transmission présentent toujours un mélange de structures, alors qu'au début des transformations les diagrammes par réflexion ne montrent que la structure C.F.C. de la zircone cubique. Pour expliquer ce phénomène, il était tentant d'avoir recours à l'hypothèse consistant à admettre qu'il se forme d'abord de la zircone cubique puis que la croissance de la pellicule d'oxyde s'effectue par formation d'oxyde monoclinique à l'interface métal-oxyde (28). Nous avons dû abandonner cette idée car elle implique que les diagrammes par transmission ne doivent plus présenter de traces de zircone cubique lorsque les diagrammes par réflexion conduisent à une structure monoclinique. Or, il n'en est rien puisque même après vingt heures d'oxydation à 400°C la pellicule d'oxyde, encore suffisamment transparente aux électrons de 100 KV, donne un diagramme en transmission présentant l'interférence (111) cubique

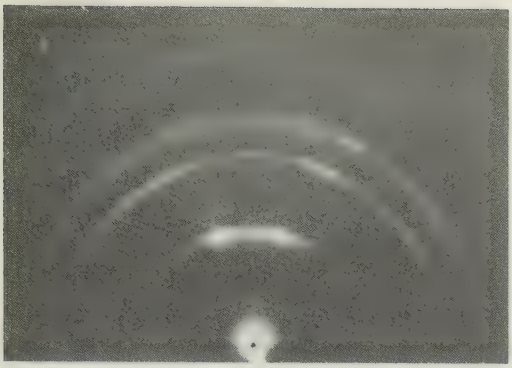


Figure 56 a) : Interface oxyde oxygène d'un échantillon poli chimiquement après une minute d'oxydation à 400°C sous un mm Hg d'oxygène.

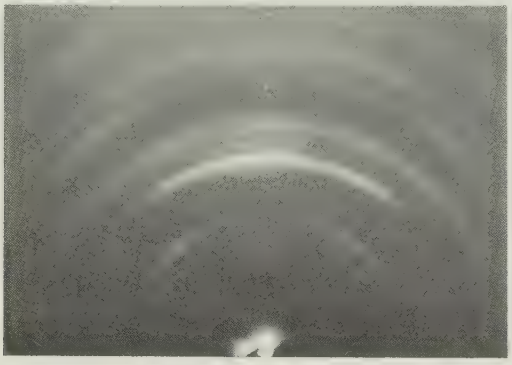


Figure 56 b) : Comme 56 a) mais pour un autre azimuth et après trois minutes d'oxydation.

alors que le diagramme en réflexion avec des électrons de 50 et 100 KV ne présente que les réflexions monocliniques. D'autre part, il est difficile d'admettre que la zircone cubique, non stoechiométrique comme nous l'avons vu au chapitre III, puisse subsister à l'interface oxyde-oxygène où la concentration en oxygène est maximum (78). Deux raisons permettent toutefois de lever la contradiction apparente. Tout d'abord l'enrobage introduit des contraintes importantes dans l'oxyde qui peuvent provoquer un commencement de décomposition de la structure C.F.C. En effet, celle-ci est instable et le fait par exemple de broyer le film d'oxyde pour l'introduire dans un verre de Lindemann suffit à provoquer sa transformation complète en oxyde monoclinique. En second lieu, les interférences des diagrammes par réflexion sont assez floues au début de la transformation et étant donné le peu de différence qui existe entre les structures, un dédoublement de raies peut parfaitement passer inaperçu.

L'analyse d'un grand nombre de diagrammes nous a montré qu'entre 250°C et 600°C, il se formait toujours de la zircone cubique à l'interface métal-oxyde et que la transformation de cette phase cubique C.F.C. en zircone monoclinique s'opérait par l'intermédiaire d'une phase cubique simple. La transformation s'effectue par le mécanisme décrit au chapitre III. En

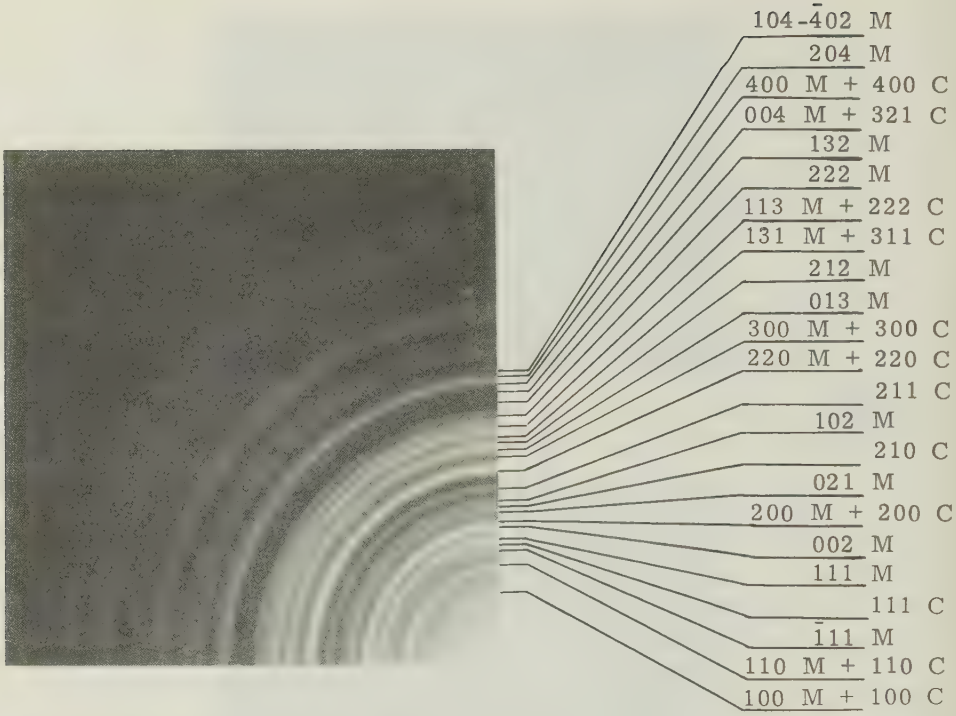


Figure 57 : Diffraction haute résolution en transmission d'une couche d'oxyde polycristalline. (400°C - 1 mm Hg d'oxygène - 3 minutes).

effet, on remarque les mêmes anomalies d'évolution de la réflexion (220) et de plus des pellicules d'oxyde présentant un mélange de structure, détachées de leur support et chauffées dans l'air à 350°C, se transforment complètement en zircone monoclinique dont le diagramme comporte toutes les réflexions normales.

L'oxyde formé sur les échantillons polis chimiquement est parfaitement orienté. Malheureusement, l'on ne connaît pas l'orientation individuelle des grains du métal aussi il n'est pas possible d'établir des relations d'épitaxie. Cependant, dans quelques cas particuliers simples, les diagrammes sont identiques à ceux obtenus avec les couches minces comme le montre la figure 58. Ceci tend à confirmer que le processus fondamental de formation de l'oxyde est le même dans le cas du métal massif et dans le cas des couches minces.

B.1.1.3. Etude par diffraction de rayons X.

Suivant la méthode décrite au § A.3, nous avons effectué des diagrammes de rayons X sur des pellicules d'oxyde formées en vingt heures à 400°C et 600°C et laissées sur leur support d'araldite après dissolution du métal. Aux interférences de la zircone monoclinique s'ajoute toujours la réflexion (111) cubique. Ce qui confirme les résultats précédents.

Comme nous l'avons signalé ci-dessus au § B.1.1.2 l'oxyde détaché de l'araldite et broyé, donne un diagramme Debye et Scherrer de zircone monoclinique. Ce résultat signalé par d'autres Auteurs (29) s'explique par l'instabilité de la zircone cubique.

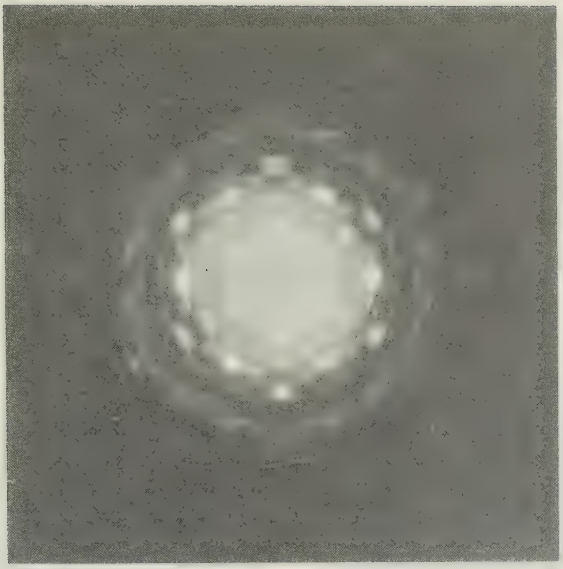


Figure 58 a) : Diffraction haute résolution en transmission d'une pellicule d'oxyde formée en trois minutes à 400°C sur du zirconium Van Arkel poli chimiquement.

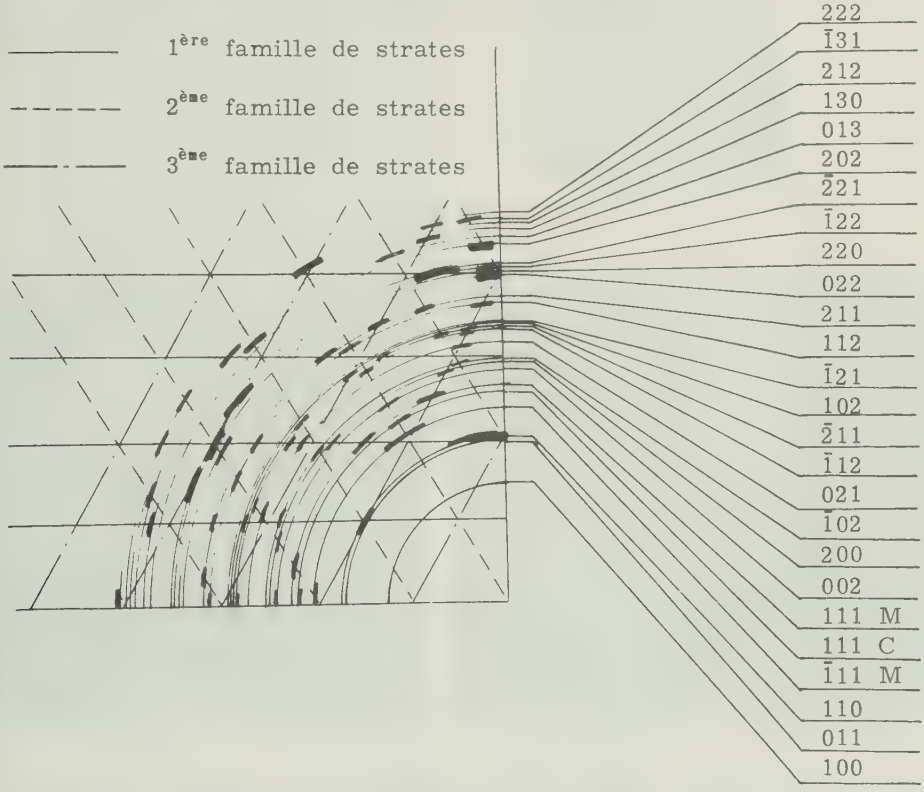


Figure 58 b) : Reconstitution du diagramme 58 a). Trois orientations fibreuses de ± 40° autour de $[110]_{monoclinique}$ // $[\bar{1}10]_{cubique}$ par rapport à la position moyenne $(111)_{monoclinique}$ // $(111)_{cubique}$.

B.1.2. Résultats des essais à différentes pressions d'air et d'oxygène

B.1.2.1. Pression 10^{-3} mm Hg d'oxygène.

A 300°C, la structure, à l'interface oxyde-oxygène, est cubique à faces centrées pendant les douze premières heures de la réaction (figure 59 a) le paramètre a = 5,20 Å est plus grand que celui déterminé dans tous les cas que nous avons vu précédemment. Nous n'avons aucune explication à ce phénomène. Après douze heures de traitement, le diagramme présente des raies supplémentaires correspondant à une maille cubique simple de même paramètre que la maille C.F.C. (figure 59 b). Il faut attendre 76 heures pour que le diagramme soit complètement monoclinique (figure 59 c).

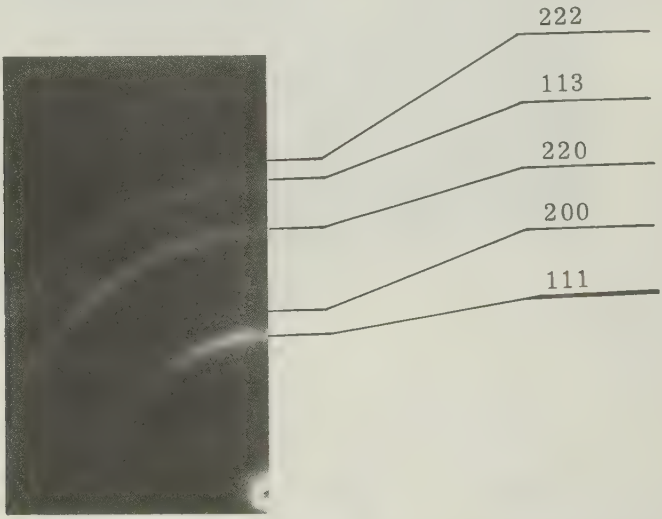


Figure 59 a) : Interface oxyde-oxygène après six heures d'oxydation à 300°C sous 10^{-5} mm Hg d'O_2. Zircone cubique C.F.C.

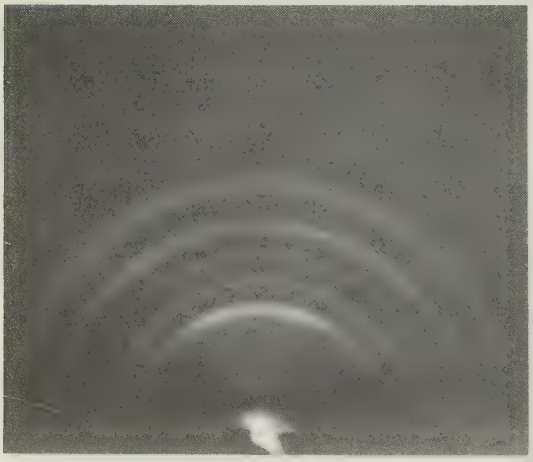


Figure 59 b) : 12 heures d'oxydation dans les mêmes conditions que 59 a). Zircone C.F.C + cubique simple.

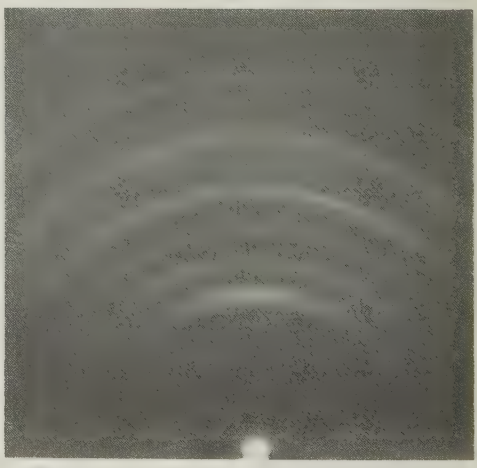


Figure 59 c) : 76 heures dans les mêmes conditions que 59 a). Zircone monoclinique.

A 600° C, la structure est cubique à faces centrées durant la première heure de traitement et le diagramme est purement monoclinique après 6 heures.

B.1.2.2. Pression 10^{-5} mm Hg d'air.

Nous avons essayé de suivre l'oxydation de plaquettes de zirconium polies mécaniquement au diamant 12 μ en fonction de la température, par diffraction d'électrons et par diffraction de rayons X. Un four spécial du diffracteur permet de porter l'échantillon jusqu'à une température de 800° C en laissant la possibilité d'effectuer des diagrammes par réflexion. On a pu, grâce à ce dispositif, mettre en évidence la formation de zircone cubique dès 300° C. Mais la contamination due aux vapeurs d'huile des pompes entraîne la formation simultanée de carbure (figure 60) qui masque les transformations de l'oxyde.

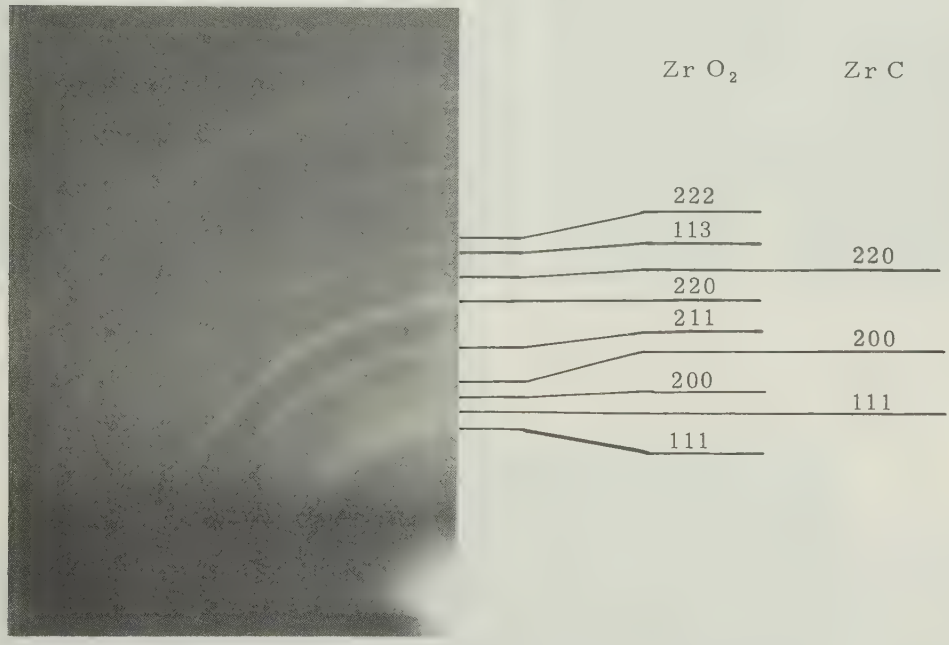


Figure 60 : Formation de zircone cubique et de carbure de zirconium à 800° C sous 10^{-5} mm Hg d'air.

Les essais de diffraction de rayons X furent effectués dans une chambre à haute température construite au Laboratoire (79). Malgré la présence d'un piège à azote liquide sur le circuit de pompage, il se forme une couche de contamination importante qui masque en partie le phénomène d'oxydation et qui réagit avec le métal pour donner du carbure à partir de 800° C. Nous avons pu cependant observer la transformation monoclinique - quadratique de l'oxyde à 1200° C sur des échantillons préalablement oxydés dans l'air à la pression atmosphérique à 800° C.

B.1.2.3. Pression une atmosphère d'air.

Il n'est pas possible d'observer les toutes premières étapes de l'oxydation dans ces conditions puisque la mise en température des échantillons a

lieu à la pression atmosphérique. Toutefois, entre 200°C et 300°C la vitesse de réaction est suffisamment lente pour que l'on voie les teintes d'interférence du premier ordre c'est-à-dire des pellicules d'oxyde de faible épaisseur.

A 300°C la structure est cubique à faces centrées durant les trois premières heures de la réaction (figure 61 a) ; après ce laps de temps, la structure devient monoclinique (figure 61 b).

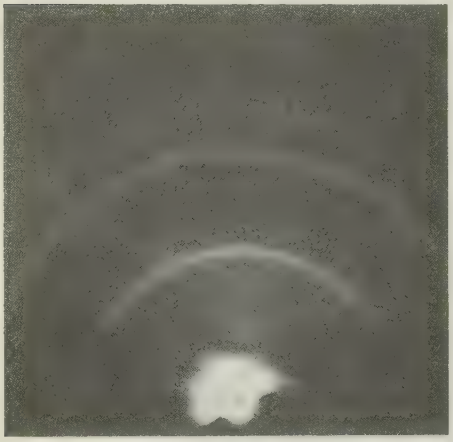


Figure 61 a) : Formation de zircone cubique à l'interface oxyde-air après 1 h. à 300°C dans l'air à la pression atmosphérique.

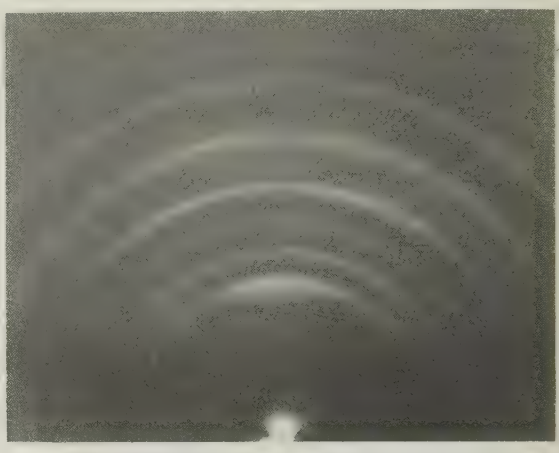


Figure 61 b) : Mêmes conditions que 61 a) mais après 4 heures de traitement. Zircone monoclinique.

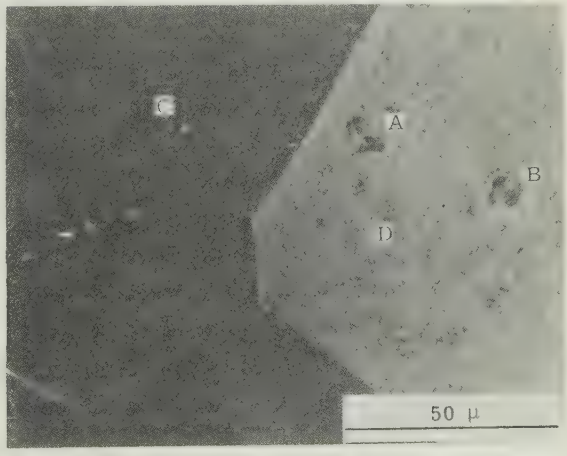
Figure 62 : Interface oxyde-air après dix minutes d'oxydation à la pression atmosphérique à 700°C. Zircone monoclinique.

Au-delà de 500° C, nous n'avons pu observer les teintes d'interférence et le diagramme est immédiatement celui d'une structure monoclinique, en diffraction par réflexion (figure 62), par contre en diffraction par transmission, il y a toujours l'interférence (111) cubique.

Si l'on poursuit les oxydations jusqu'à l'apparition de pustules blanches sur l'oxyde, il devient impossible d'effectuer les diagrammes de diffraction électronique même en utilisant un canon à décharge. Ceci met en évidence de manière indirecte la conductibilité différente de l'oxyde noir et de l'oxyde blanc, différence liée à la stoechiométrie des produits (36).

B.2. **Morphologie des pellicules d'oxyde.**

L'examen optique des pellicules d'oxyde laissées sur l'enrobage, révèle une oxydation différentielle des grains du métal (figure 63) comme de nombreux Auteurs l'ont déjà montré (21, 29, 32, 33). La figure 63 met également en évidence l'oxydation différentielle des macles et de la matrice (77). Les anomalies d'oxydation visibles sur la figure 64 sont dues à des piqûres d'attaque chimique (repères A et B) ou à des précipités d'hydrure (repères C et D). L'aspect granuleux que l'on remarque sur les micrographies se retrouve sur les répliques dont la figure 65 donne un aspect caractéristique et très général. Les pyramides de forme arrondie que l'on distingue très nettement ont des dimensions comprises entre 100 et 1 000 Å, les plus grosses se présentant fréquemment comme composées de petits éléments. L'origine de ce faciès ne peut pas être attribué à l'influence du polissage chimique ; en effet, si celui-ci crée un certain relief (figure 66) par attaque différentielle des grains et formation de piqûres, il ne provoque pas une rugosité de surface de dimensions comparables à celles des pyramides révélées par la réplique. Nous pensons que ce faciès résulte de la formation continue de germes à l'interface métal-oxyde. Ceci est conforme au fait, maintenant bien établi, que la croissance s'effectue uniquement par diffusion de l'oxygène (1, 28, 30, 46). Les dimensions des plus petites pyramides sont d'ailleurs tout à fait comparables à celles des grains que l'on observe dans les pellicules d'oxyde examinées par transmission au microscope électronique (figure 67).



Figures 63 et 64 : Pellicules d'oxyde formées en une minute à 400°C sous un mm Hg d'oxygène et laissées sur le support d'araldite. Reproduction d'après des diapositives Ektachrome.

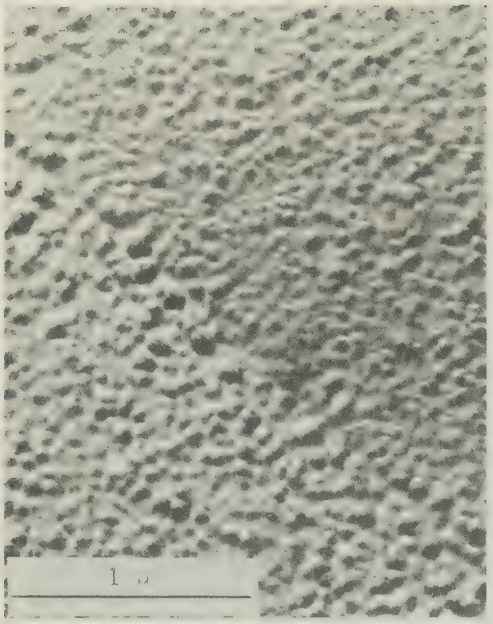


Figure 65 : Réplique de l'oxyde à l'interface métal-oxyde (1 mm Hg d'O_2. 500° C 1 minute).

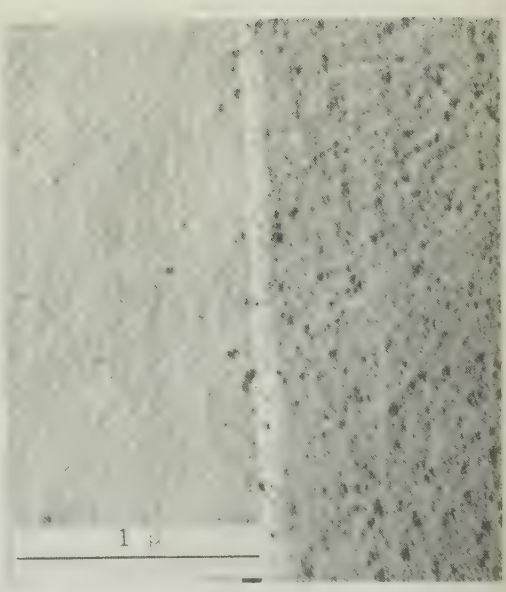


Figure 66 : Réplique de la surface du métal après polissage chimique.

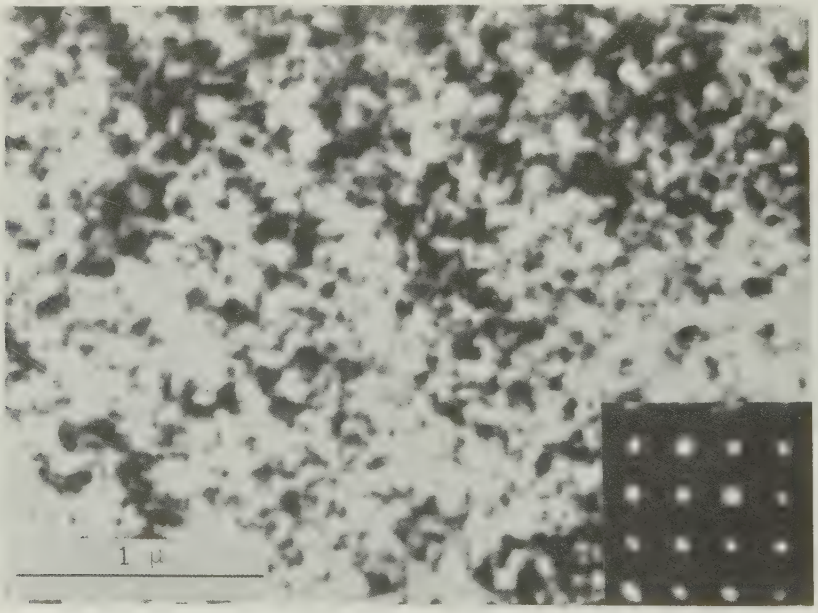


Figure 67 : Pellicule d'oxyde formée en une minute sous un mm Hg d'oxygène à 500° C. Microscopie électronique en transmission.

De façon générale, en microscopie électronique par transmission, les pellicules d'oxyde correspondant à des temps de traitement de quelques minutes, apparaissent composées de petites cellules (figure 67). Les diagrammes de microdiffraction (figures 67 et 68) et le contraste des lignes d'extinction (figure 69) montrent que ces cellules ont toutes la même orientation et constituent des lames monocristallines ou quasi-monocristallines. Les joints de grains du métal se retrouvent dans l'oxyde (figures 63 et 68) marquant le caractère fortement épitaxique de celui-ci. On remarque que les contrastes des joints ne sont pas dûs à un arrangement particulier des germes d'oxyde, mais aux différences d'épaisseur et d'orientation de l'oxyde d'un grain à l'autre du métal (figure 63). Le film d'oxyde initial relativement homogène sur un même grain (figures 67, 68, 69, 70) présente des hétérogénéités d'épaisseur au cours de sa croissance (figure 71). Nous attribuons ces variations locales d'épaisseur à l'influence des impuretés et des défauts du métal sur la vitesse de diffusion de l'oxygène ; l'amplitude de ce phénomène est très faible et ne peut pas être mise en évidence au microscope métallographique. Les contrastes de détail de ces films d'oxyde sont complexes mais ressemblent beaucoup à fort grossissement, à ceux des pellicules d'oxyde formées à partir des couches minces vaporisées (figures 72 et 50). On distingue sur la figure 72 des petites cellules d'une centaine d'Angströms en cours de formation. L'origine de ces cellules est attribuée au rassemblement des dislocations engendrées par les contraintes interfaciales sous forme de parois de polygonisation (chapitre III § C).

F. Barbesino, R. Di Pietro, G. Perona et R. Sesini (80) ont interprété dans le même sens les images obtenues avec des films d'oxyde formés dans la vapeur d'eau. On note également sur la figure 72 une croissance spirale (flèche) tout à fait exceptionnelle.

B.3. **Relations d'épitaxie oxyde-métal.**

Pour examiner les couches d'oxyde par microscopie et diffraction électroniques en transmission, on dissout sélectivement le métal, il n'existe donc pas d'accès aux relations d'épitaxie oxyde-métal. Les essais de fabrication de monocristaux de zirconium ne nous ayant pas donné de résultats satisfaisants, nous avons utilisé deux autres méthodes pour établir les relations d'épitaxie :

1/ Examen de l'interface métal-oxyde après amincissement électrolytique du métal.

Des plaquettes de zirconium de 40 μ d'épaisseur sont oxydées dans les mêmes conditions que les échantillons du § B.1. On protège la couche d'oxyde sur une seule face par un vernis, puis on effectue un amincissement électrolytique du métal à partir de l'autre face dans un bain acéto-perchlorique.

2/ Examen de lames minces obtenues par polissage électrolytique puis soumises à une oxydation.

Dans ce cas, on procède d'abord à l'amincissement électrolytique du métal, puis après examen au microscope électronique, on oxyde ces lames minces dans les mêmes conditions que les lames vaporisées.

Les difficultés expérimentales sont nombreuses et chacune des méthodes a des inconvénients importants. La première en effet ne permet pratiquement pas d'obtenir de bonnes images de l'interface, car si le métal a une épaisseur convenable pour fournir un bon contraste, l'ensemble métal plus oxyde

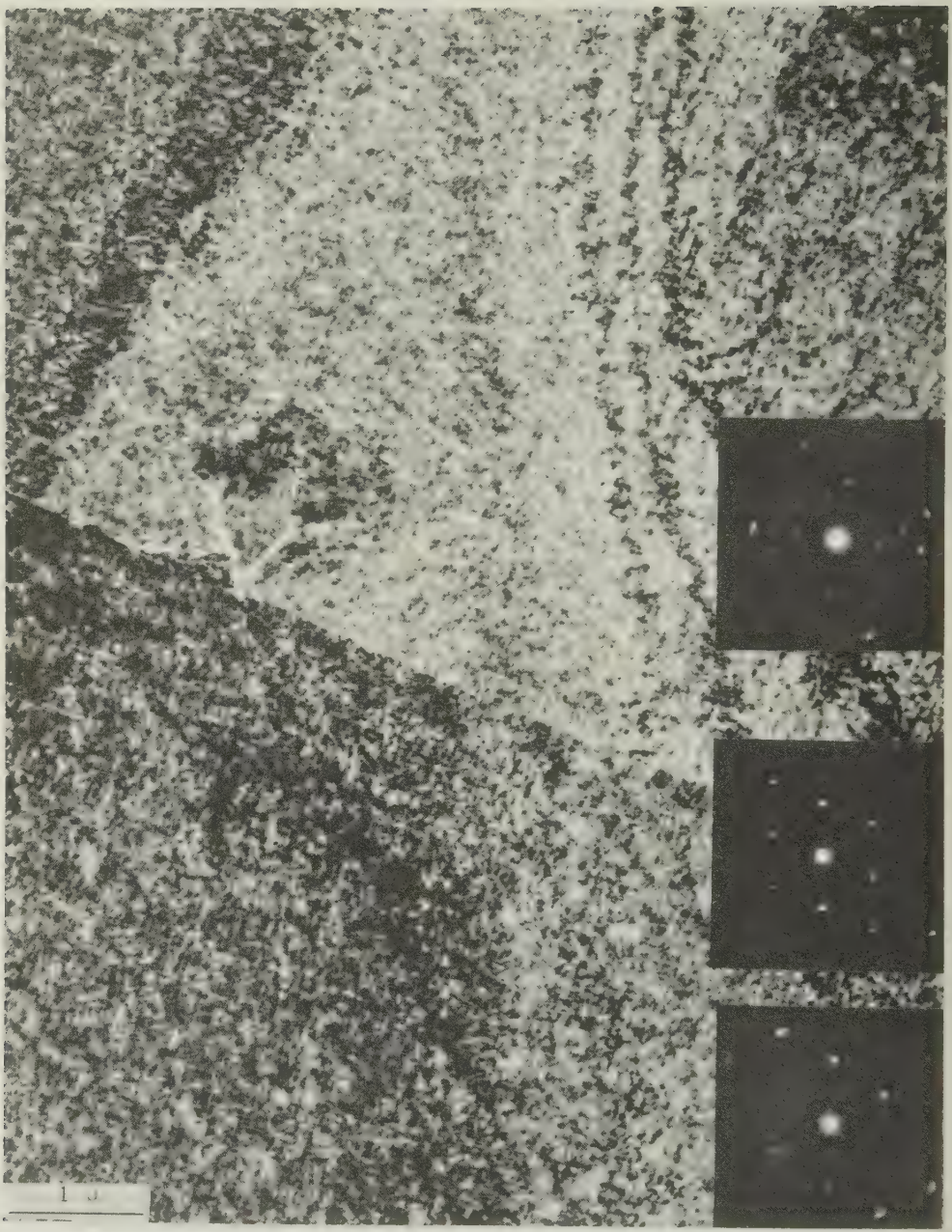


Figure 68 : Croissance épitaxique de l'oxyde sur du zirconium Van Arkel (1 mm Hg d'oxygène, 400°C, 1 mn).

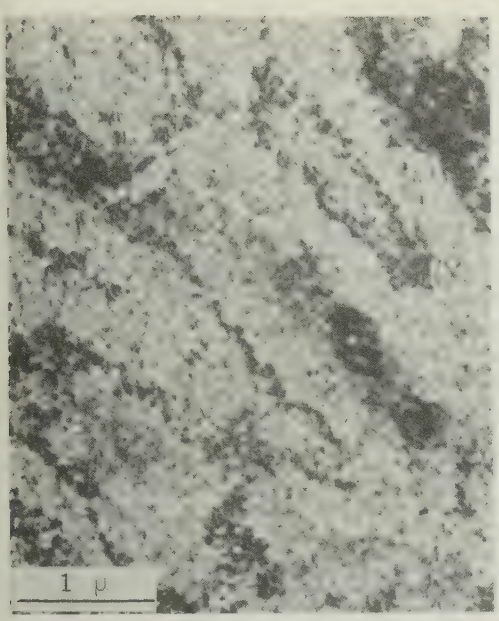


Figure 69 : Oxyde formé à 500° C en une minute sous un mm Hg d'oxygène.

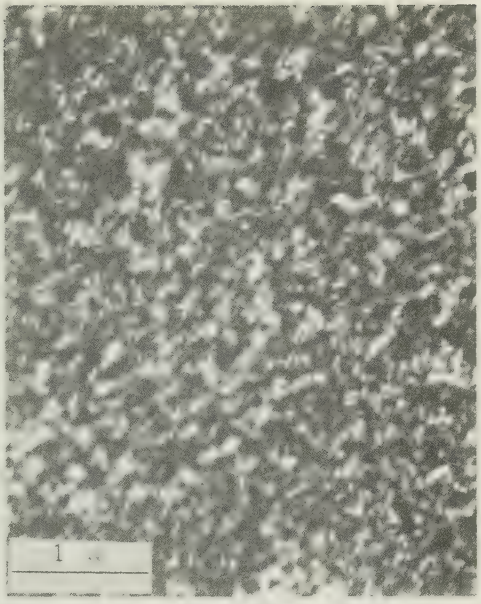


Figure 70 : Oxyde formé en trois minutes à 350° C sous un mm Hg d'oxygène.

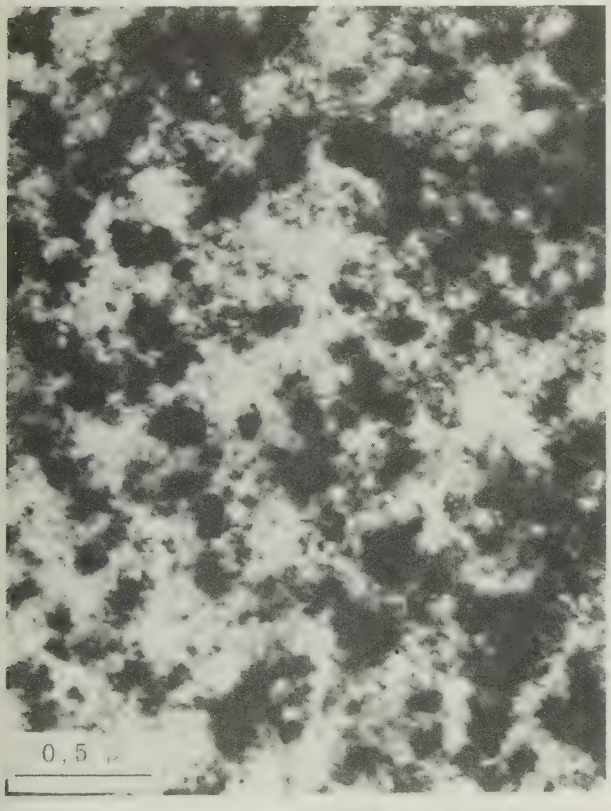


Figure 71 : Oxyde formé en trois heures à 450° C sous un mm Hg d'oxygène.

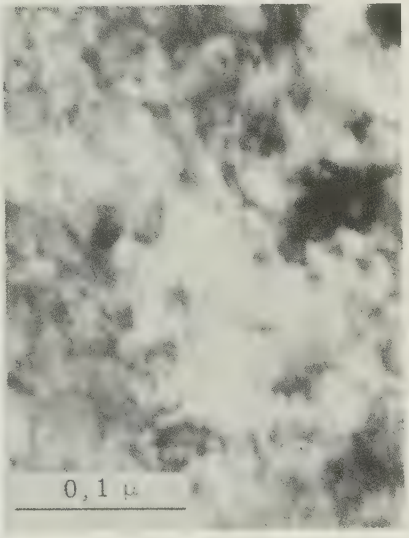


Figure 72 : Une plage de la figure 71 à fort grossissement.

a une épaisseur prohibitive, et si le métal est très mince on ne voit plus que l'oxyde. Par contre, on peut utiliser la diffraction de la façon suivante : la pellicule d'oxyde et le métal présentent également des trous, ce qui fait que l'on peut obtenir indépendamment, mais pour un même grain du métal, les diagrammes du métal et de l'oxyde. Les relations d'épitaxie établies par ce procédé sont identiques à celles exposées au chapitre III et déterminées à partir de lames minces vaporisées.

La seconde méthode conduit en général à des contrastes compliqués, du fait de l'oxydation de la lame mince sur les deux faces. Les images ne sont exploitables qu'au début de l'oxydation, il en est de même des diagrammes rapidement surchargés par les phénomènes de double diffraction. La nucléation de l'oxyde se fait en général au hasard, mais il existe quelques cas de nucléation préférentielle le long des lignes de glissement (figure 73). En utilisant la platine chauffante du microscope, nous avons pu suivre l'évolution de l'oxydation en fonction de la température à la pression d'air qui règne dans l'appareil. Les premiers germes qui se forment à 250°C ont une structure cubique (figure 74) et, comme dans les cas des couches minces vaporisées, deviennent monocliniques lorsque la température croît (figure 75) ou lorsque l'on prolonge le temps d'oxydation à température constante. Il y a sur les micrographies de très nombreux moirés métal-oxyde. Certains aspects particuliers de ces moirés (Points A et B - figure 76) pourraient s'interpréter comme des dislocations d'interface, mais la discontinuité de la couche ne permet pas de conclure avec certitude.

C - CONCLUSION

Le parallélisme étroit que nous venons de mettre en évidence, entre la structure et la morphologie des couches d'oxyde obtenues à partir de métal vaporisé ou de métal massif, nous porte à conclure que l'oxydation du zirconium commence par la formation de germes d'oxyde à symétrie cubique. Il y a un renouvellement permanent de ces germes à l'interface métal-oxyde et une transformation simultanée en zircone monoclinique. Nous avons proposé au chapitre III un mécanisme pour cette transformation et nous allons étudié dans le prochain chapitre la transition métal-oxyde.

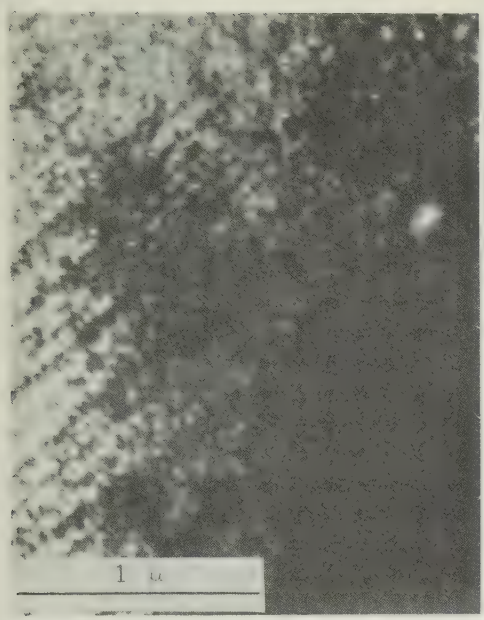


Figure 73 : Nucléation préférentielle de l'oxyde le long des lignes de glissement.

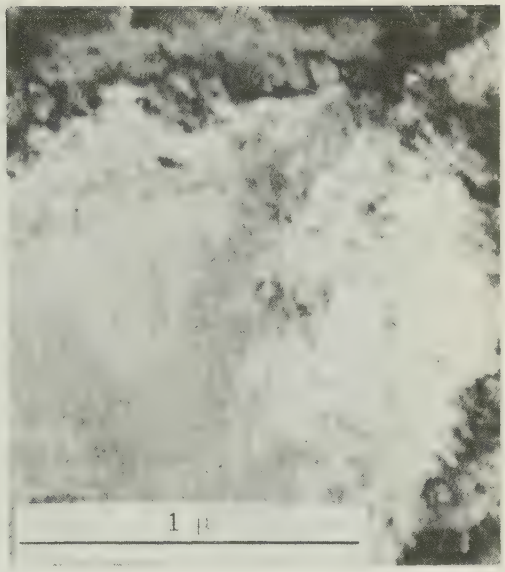


Figure 74 a) : Formation de zircone cubique sur une lame mince de zirconium chauffée à 250° C dans le microscope.

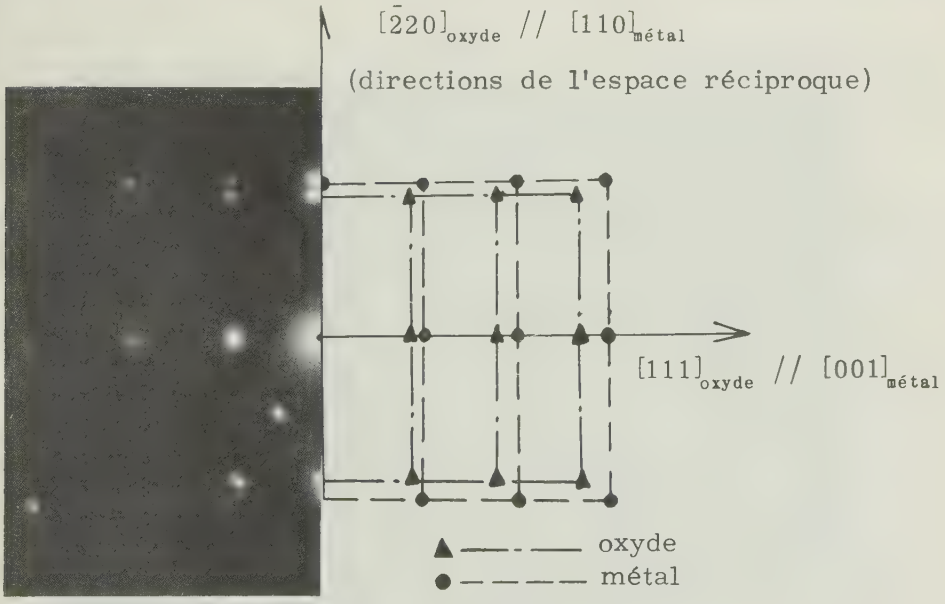


Figure 74 b) : Microdiffraction de 74 a). Dans le réseau réel la relation d'épitaxie devient :

$$(\bar{1}\bar{1}2)_{oxyde} \;//\; (10.0)_{métal}$$

avec :

$$[111]_{oxyde} \;//\; [00.1]_{métal}$$

Les taches supplémentaires proviennent de la double diffraction métal-oxyde.

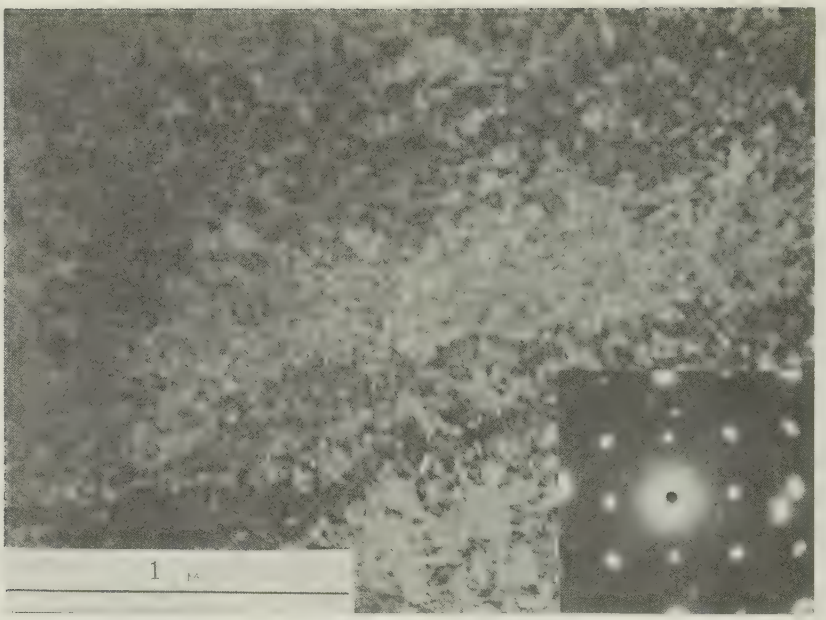


Figure 75 : Formation de zircone monoclinique sur une lame mince de zirconium chauffée à 650°C dans le microscope.

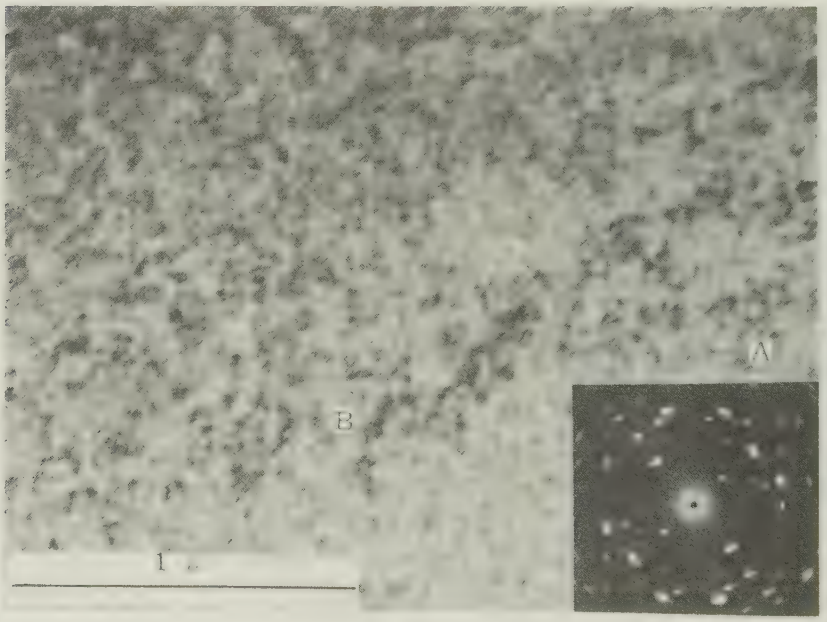


Figure 76 : Moirés métal-oxyde sur une lame mince oxydée à 450°C dans le microscope.

CHAPITRE V

MÉCANISMES STRUCTURAUX DE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM

A - GERMINATION

A.1. **Relations d'épitaxie.**

Les résultats expérimentaux, exposés aux chapitres précédents, nous ont permis de conclure à la formation de l'oxyde de zirconium par nucléation de zircone cubique orientée sur le métal. Les relations d'épitaxie indiquent qu'il y a toujours au moins une direction [110] de l'oxyde qui reste parallèle à une direction [100] du métal pendant la transformation, et que de plus un plan (001) de l'oxyde reste voisin d'un plan (30.4) ou, ce qui revient au même, qu'un plan (111) de l'oxyde reste voisin de (00.1) métal. Les deux règles générales énoncées par J. Bardolle (81), à savoir :

- Parallélisme des plans de grande densité atomique,

- Parallélisme des directions de grande densité atomique, sont donc vérifiées pour l'épitaxie de la zircone cubique sur le zirconium. Pour que ces relations d'épitaxie puissent nous aider à construire un modèle de la transformation, il faut en faire une analyse plus détaillée.

Si la structure du zirconium était parfaitement compacte, il serait rigoureusement équivalent d'écrire qu'un plan (111) de l'oxyde est parallèle au plan (00.1) du métal ou qu'un plan (001) de l'oxyde est parallèle à un plan (03.4) du métal et la simultanéité de ces deux relations entraînerait une position unique de la maille cubique par rapport à la maille hexagonale. En effet, P. Conjeaud (65) a montré le premier que dans un empilement hexagonal idéalement compact les plans (30.4) étaient deux à deux perpendiculaires et que toutes les positions d'un cube répondant aux relations précitées étaient indiscernables. Bien que la solution solide saturée Zr-O en équilibre à l'interface avec le germe d'oxyde, soit plus compacte que le métal (chapitre I § A.2.), elle est encore loin de la compacité idéale ($c/a = 1,605$ au lieu de $c/a = 1,632$), par conséquent les deux relations ne peuvent être satisfaites simultanément. Nous pensons que selon l'inclinaison de la surface du métal sur le plan de base de l'hexagone, l'une ou l'autre des relations sera respectée rigoureusement, comme c'est le cas pour d'autres métaux (81). Mais en raison de la légère désorientation qui existe toujours tant pour le métal que pour l'oxyde, le faible écart angulaire entre les deux positions possibles ($\cong 2°$) est indécelable sur les diagrammes.

Tout en sachant que l'on commet une légère erreur, nous dirons que la transformation s'effectue de façon à ce qu'un plan (111) de l'oxyde reste parallèle au plan de base du métal.

A.2. **Mécanisme de la transformation.**

Supposons qu'un germe de zircone cubique soit formé sur une face (00.1) du métal. Le schéma de la figure 77 montre qu'il n'y a pas de relation simple entre les positions initiales et finales des atomes de zirconium. On ne peut donc que difficilement envisager un mécanisme de transformation basé sur des glissements et il faut admettre que cette transformation s'effectue essentiellement par diffusion. Toutefois, on ne peut pas exclure "a priori" l'hypothèse suivante : la solution solide saturée Zr-O correspond à un remplissage au hasard par des atomes d'oxygène de trois des six cavités octaédriques que comporte la maille hexagonale (le coefficient de remplissage est exactement 0,41) ; l'insertion d'un quatrième atome dans cette maille entraîne une dilatation telle que les paramètres deviennent respectivement A = a $\sqrt{2}/2$ et C = 1,632 A, a étant le paramètre de la maille cubique. Les liaisons Zr-Zr entre les plans (00.1) deviennent de ce fait plus lâches et on peut envisager le mécanisme de transformation par glissement pur proposé par P. Conjeaud (65) pour la transformation Ti-TiO (figure 78). Un tel mécanisme implique que l'énergie de faute d'empilement est notablement plus faible dans la solution solide saturée en oxygène que dans le métal ; ceci est probable, mais il n'en existe malheureusement aucune preuve expérimentale.

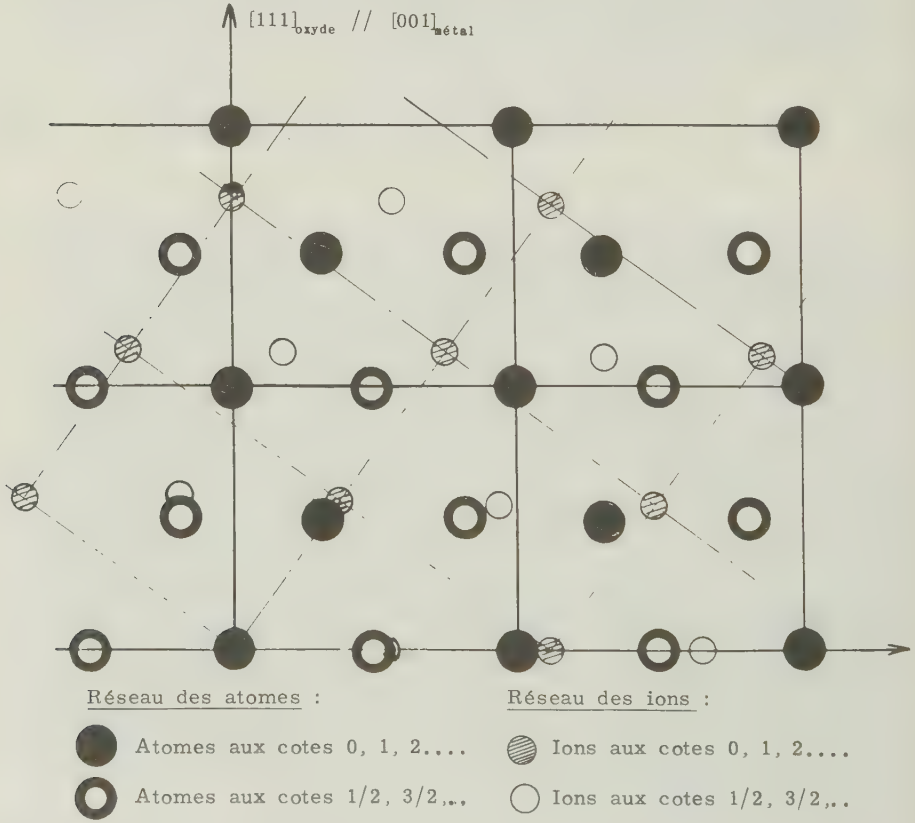


Figure 77 : Dispositions relatives des ions zirconium dans la zircone cubique et des atomes de zirconium dans le métal dans le cas d'une épitaxie $(111)_{oxyde}$ // $(00.1)_{métal}$. Projection sur un plan $(2\bar{1}.0)_{métal}$.

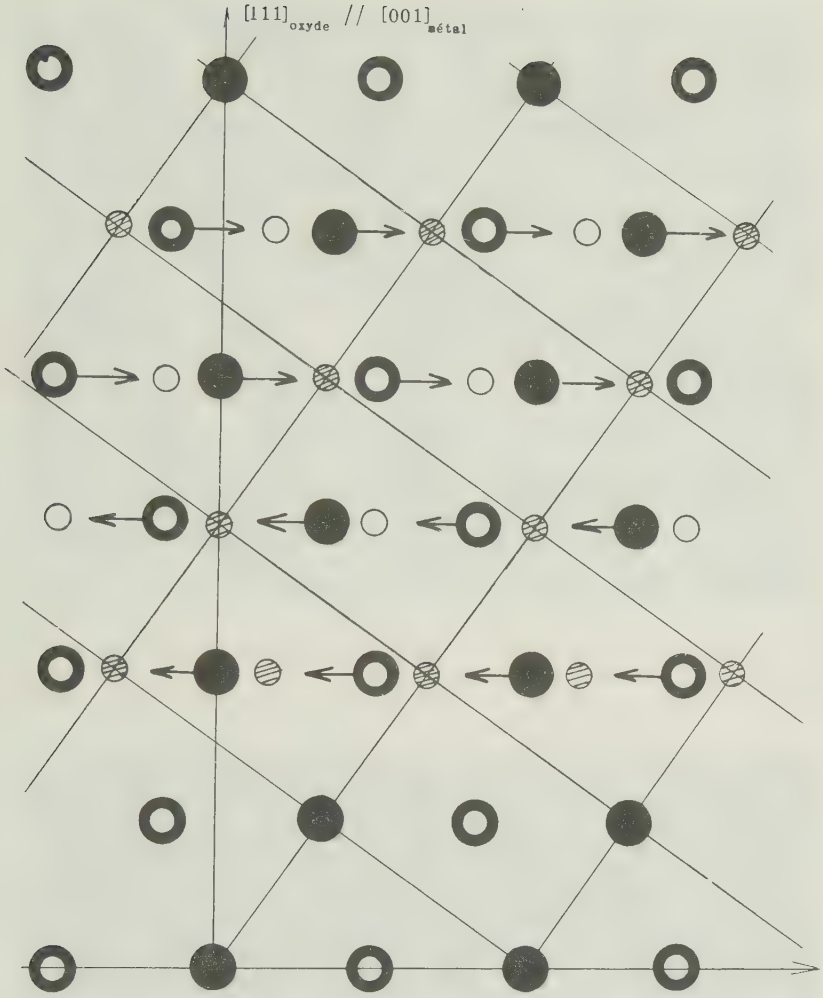


Figure 78 : Transformation métal-oxyde par glissement pur dans l'hypothèse où la déformation du métal à la saturation est suffisante pour rendre sa structure idéalement compacte. Plan de projection $(2\bar{1}.0)_{métal}$. Les symboles utilisés sont les mêmes que pour la figure 77.

D'autre part, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la dilatation importante de la maille hexagonale qu'implique également ce mécanisme.

Aux températures relativement basses où nos essais furent effectués, la réorganisation du réseau par diffusion ne peut se faire qu'à courte distance. Les germes doivent donc avoir des dimensions restreintes. C'est bien ce que l'on observe par exemple sur la figure 74 où les dimensions sont inférieures à 50 Å. On retrouve l'image de ces germes sous forme d'une structure fine constituée par des familles de gradins alignés suivant une ou deux directions (figures 79 et 80), dans le relief général de l'interface métal-oxyde (figure 65).

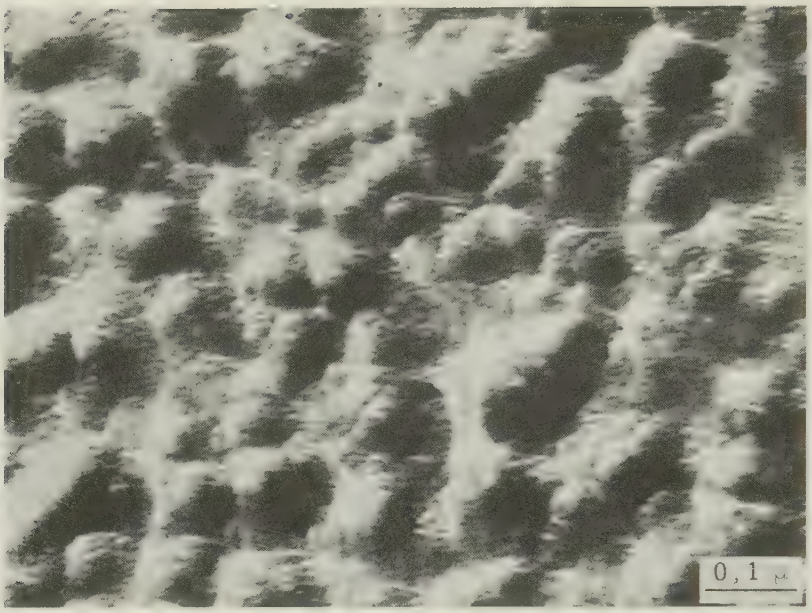


Figure 79 : Réplique de la surface de l'oxyde à l'interface métal-oxyde. Plan de la surface du métal à indices complexes.

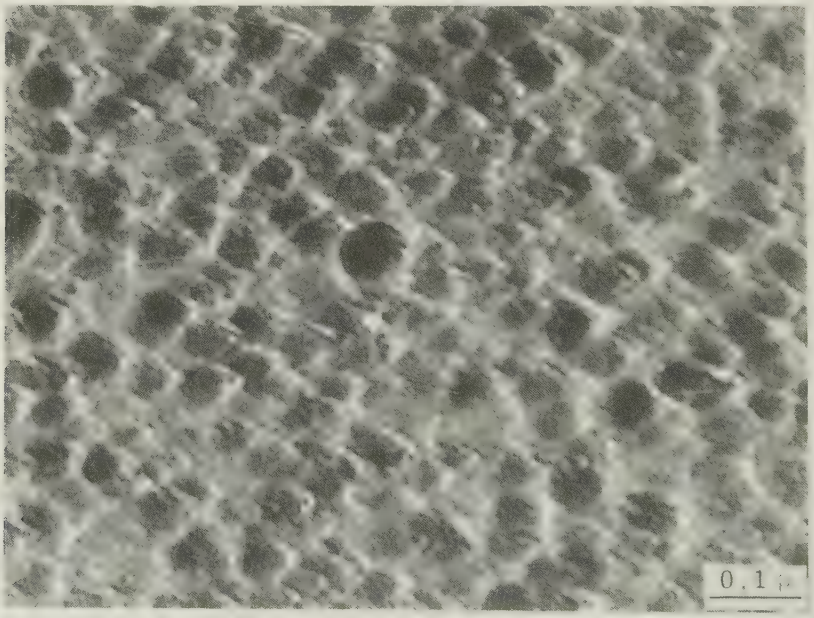


Figure 80 : Réplique de la surface de l'oxyde à l'interface métal-oxyde. Plan de la surface du métal voisin de (00.1).

En supposant que la diffusion est anisotrope et que les directions compactes du métal sont privilégiées, les gradins résultent de la croissance des germes dont la forme est en relation avec le plan de la surface du métal. Dans le cas d'une orientation (001) de l'oxyde sur (30.4) métal, il doit y avoir deux systèmes de marches perpendiculaires et, dans le cas d'une orientation (111) de l'oxyde sur (00.1) métal, trois familles de gradins à 60° sont à prévoir. Selon que la surface est proche ou non d'un plan simple, le microrelief fera apparaître une ou plusieurs directions de marche. Ainsi, dans le cas de la figure 80, le plan de la surface est voisin de (00.1) sans lui être rigoureusement parallèle et seulement deux des trois directions à 60° sont mises en évidence.

B - CROISSANCE

La croissance de l'oxyde sur le métal massif et sur les couches minces présente de grandes similitudes (chapitre IV) mais aussi une différence importante. En effet pour des conditions identiques d'oxydation, on peut obtenir d'une part de la zircone cubique pratiquement pure à partir des couches minces, mais seulement un mélange de zircone cubique et de zircone monoclinique sur le métal massif, d'autre part des relations d'épitaxie toujours plus rigoureuses dans le cas des couches minces. Selon nous cette différence est essentiellement due aux contraintes engendrées par la variation de volume importante qui accompagne la transformation du métal en oxyde. En effet, dans les couches minces, le métal présente des discontinuités et a une épaisseur faible, il ne représente donc pas un obstacle important à la dilatation de l'oxyde et celle-ci peut se faire de façon quasi-isotrope. Au contraire sur le métal massif qui ne subit pas de déformation au cours de l'oxydation, la dilatation ne peut se faire que normalement à la surface libre, et le résidu de contrainte à l'interface est donc élevé. Or nous savons (chapitre IV § B.1.1.2) que sous l'effet d'un traitement mécanique la zircone cubique instable se transforme en zircone monoclinique. Cette interprétation mécanique de la différence de comportement entre les couches minces et le métal massif est confirmée par le fait que les couches minces oxydées sur leur sel récepteur ont un comportement beaucoup plus voisin de celui du métal massif que de celui des couches minces détachées de leur support (chapitre III § B.2.3.).

Les autres aspects de la croissance (transformation zircone cubique - zircone monoclinique ; morphologie des couches) ayant été traités en détail dans les deux chapitres précédents, nous conclurons ce dernier chapitre par la remarque suivante : au cours de l'oxydation il se forme continuement de la zircone cubique à l'interface métal - oxyde. Lorsque cet interface progresse, sous l'effet d'une part des contraintes dues à la variation de volume et d'autre part de l'insertion de nouveaux ions oxygène amenant sa composition proche de la stoechiométrie, la zircone cubique se transforme en zircone monoclinique. On peut penser que la texture de cette zircone monoclinique, que nous avons vue très semblable à une texture d'écrouissage, atteint un seuil à partir duquel le relâchement des contraintes ne peut se faire que par fissuration. Dans ces conditions la théorie de E.W. Haycock (59 et chapitre I § D.) pourrait s'appliquer au changement de cinétique parabolique - linéaire au moment de la dégradation ; la couche barrière compacte, élément essentiel de cette théorie, étant constituée par la mince pellicule de zircone cubique que nous avons mise en évidence à l'interface.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette étude nous avons montré que l'oxydation du zirconium, tant à l'état massif qu'à l'état de couches minces, commençait par la germination de zircone cubique en épitaxie sur le métal. Les relations d'épitaxie nous ont permis de fixer de façon unique la position de la maille cubique de la zircone par rapport à la maille hexagonale du métal, et ceci à deux degrés d'angle près.

Nous avons analysé la transformation de la zircone cubique en zircone monoclinique sous l'effet conjugué des contraintes dues à la variation de volume accompagnant la transformation métal - oxyde et de l'insertion de nouveaux ions oxygène amenant la composition de l'oxyde proche de la stoechiométrie. Nous avons proposé un mécanisme pour cette transformation zircone cubique - zircone monoclinique et établi un schéma du déplacement des ions. D'autre part la mise au point d'une méthode d'extraction des couches d'oxyde formées sur le métal massif nous a permis de préciser la morphologie de l'interface métal - oxyde et de montrer, par microscopie électronique en transmission, que les pellicules d'oxyde étaient constituées par de petits blocs relativement parfaits séparés par des joints de très faible désorientation. Cette texture très semblable à une texture d'écrouissage pourrait bien être à l'origine du phénomène de dégradation.

La mise au point d'une méthode de préparation de couches minces orientées de zirconium par vaporisation du métal sur différents supports nous a conduit à étudier en détail l'épitaxie du zirconium sur le chlorure de sodium et la fluorine. Nous avons pu montrer qu'il existe plusieurs températures d'épitaxie pour un même support, conduisant à des orientations différentes. Ces résultats ont été interprétés dans le cadre d'une théorie existante.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. WITHWHAM., J. PAIDASSI. et J. HERENGUEL. - dans "L'oxydation des métaux" de J. BENARD. Gauthiers-Villars. Paris 1964. Tome II, p. 313 à 343.

(2) R.F. DOMAGALA. et D.J. Mc PHERSON. - J. of Metals, 6, 1954, p. 238.

(3) E. GEBHARD., H.D. SEGHEZZI. et W. DURRSCHNABEL. - J. Nucl. Mat. 4, 1961, p. 255-268.

(4) J. STOCKER. - Thèse. Paris 1960.

(5) R.M. TRECO. - Trans. A.I.M.E. 197, 1953, p. 344.

(6) B.D. LICHTER. - Trans. A.I.M.E. 218, 1960, p. 1015-1018.

(7) B. HOLMBERG. et T. DAGHERAMN. - Acta Chem. Scand. 15, 1961, p. 919-925.

(8) E.S. BUMPS. - Cité par A. SAULNIER dans "L'oxydation des métaux" Tome II , p. 232.

(9) J.H. DE BOER. et J.D. FAST. - Rec. Trav. Chim. 55, 1936, p. 459.

(10) P. LEHR. et J. DEBUIGNE. - 6ème Colloque de Métallurgie. Saclay 1962.

(11) J.D. Mc CULLOUGH. et K.N. TRUEBLOOD. - Acta Cryst. 12, 1959, p. 507.

(12) R. CHALMIN. - C.R. 236, 1953, p. 1785.

(13) F. TROMBE., M. FOEX. et J. WYART. - C.R. 233, 1951, p. 172.

(14) G.M. WOLTEN. - J. Amer. Ceram. Soc. 46, 1963, p. 418-422.

(15) H. CURIEN., A. RIMSKY. et M. GASPERIN. - Bull. Soc. Franç. Miner. 79, 1956, p. 523.

(16) J.E. BAYLEY. - Proc. Roy. Soc. A 279, 1964, p. 395-412.

(17) J.P. LANGERON. - dans "Nouveau Traité de Chimie Minérale" de P. PASCAL. Masson. Paris 1963. Tome IX, p. 466.

(18) M.C. WITTELS. et F.A. SHERRIL. - J. Appl. Phys. 27, 1956, p. 643.

(19) M.C. WITTELS. et F.A. SHERRIL. - Phys. Rev. Letters 3, 1959, p. 176.

(20) J. ADAMS. et M.D. ROGERS. - J. Nucl. Mat. 9, 1963, p. 211.

(21) A. CHARLESBY. - Acta. Met. 1, 1953, p. 340.

(22) P.H. DRAPER. et J. HARVEY. - Acta Met. 11, 1963, p. 873.

(23) J. STOCKER., R. COLLONGUES. et M. MOSER. - C.R. 244, 1957, p. 83.

(24) J. LEFEVRE. - Thèse. Paris 1963.

(25) J.R. JOHSON. - Trans. A.I.M.E. 212, 1958, p. 13.

(26) H.A. PORTE., J.G. SCHNIZLEIN., R.C. VOGEL. et D.F. FISCHER. - J. Electrochem. Soc. 107, 1960, p. 506.

(27) I.I. KOROBKOV., D.V. IGNATOV., A.I. YEVSTYNKHIN. et V.S. YE-MELYANOV. - Proc. Sec. Conf. Peac. Uses At. Energ. Genève 1958. A/Conf. 15 P2 054.

(28) E.S. SARKISOV., N.T. CHEBOTAREV., A.A. NEVZOROBA. et A.I. ZVERKOV. - Atom. Ener. SSSR. 5, 1958, p. 550.

(29) J.P. GUERLET. et P. LEHR. - Mem. Scien. Rev. Métal. 62, 1965, p. 156.

(30) J. DEBUIGNE. et P. LEHR. - Mem. Scien. Rev. Métal. 60, 1963, p. 911.

(31) A.E. BIBB. et J.R. FASCIA. - U.S. Atom. Ener. Comm. KAPL 1962, p. 2257.

(32) R.J. HUSSEY. et W.W. SMELTZER. - J. Electrochem. Soc. 111, 1964, p. 1221.

(33) J.P. PEMSLER. - J. Electrochem. Soc. 105, 1958, p. 316.

(34) B. LUSTMAN. et F. KERZE. - "The Metallurgy of Zirconium" Mc Graw Hill. New York. 1955, p. 635.

(35) H.B. POST., E.B. EVANS. et W.M. BALDWIN. - "Scaling of zirconium at elevated temperatures". Cleveland. 1959.

(36) G. BERANGER., P. DEMARESCAUX. et P. LACOMBE. - C.R. 259, 1964, p. 1961.

(37) B. COX. - Corrosion 16, 1960, p. 188.

(38) H. CORIOU., G. GAUDUCHAU., L. GRALL., J. HURE. et M. PELRAS. - Mem. Scien. Rev. Mét. 57, 1960, p. 511.

(39) C.A. PHALNIKAR. et W.M. BALDWIN. - cités par J. PAIDASSI, ref. 1).

(40) E.A. GULBRANSEN. et K.F. ANDREW. - J. of Metals 9, 1957, p. 394.

(41) R.G. CHARLES., S. BARNATT. et E.A. GULBRANSEN. - Trans. A.I.M.E. 212, 1958, p. 101.

(42) G. BERANGER. et P. LACOMBE. - C.R. 258, 1964, p. 6147.

(43) G.R. WALWORK. et W.W. SMELTZER. - Acta Met. 12, 1964, p. 409.

(44) G. SAINFORT. - Mem. Scien. Rev. Met. 56, 1959, p. 704.

(45) T. MAEKAWA. et B. ISHII. - Trans. Japan Inst. of Met. 3, 1962, p. 203.

(46) J. BELLE. et M.W. MALLETT. - J. Electrochem. Soc. 101, 1954, p. 339.

(47) P. KOFSTAD. et K. HAUFFE. - Werstoffe und Korrosion 7, 1956, p. 642.

(48) G.R. WALLWORK. et A.E. JENKINS. - J. Electrochem. Soc. 106, 1959, p. 10.

(49) W.G. O'DISCROLL., C. TYZACK. et T. RAINE. - cités par ref. 1).

(50) K.A. SENSE. - J. Electrochem. Soc. 109, 1962, p. 377.

(51) W.W. SMELTZER., R.R. HEARING. et J.S. KIRKALDY. - Acta Met. 9, 1961, p. 880.

(52) R.D. MISCH. et C. VAN DRUNEN. - Proc. U.S.A.E.C. Symposium on zirconium alloy development, novembre 1962. Pleasanton. Californie.

(53) G. BERANGER. - C.R. 259, 1964, p. 4663.

(54) M. DAVIS., K.R. MONTGOMERY. et J. STRANDRING. - J. Inst. Met. 89, 1961, p. 172.

(55) G. SAINFORT., R. JACQUESSON. et P. LAURENT. - 2ème Colloque de Métal. Saclay 1958.

(56) S. ARONSON. - J. Electrochem. Soc. 108, 1961, p. 312.

(57) K. OSTHAGEN. et P. KOFSTAD. - J. Electrochem. Soc. 109, 1962, p. 204.

(58) J.P. PEMSLER. - J. Electrochem. Soc. 111, 1964, p. 381.

(59) E.W. HAYCOCK. - J. Electrochem. Soc. 106, 1959, p. 771.

(60) J. JAUNET. et C. SELLA. - Bull. Soc. Franç. Miner. 87, 1964, p. 393.

(61) A. CATLIN., A.J. BELLEMORE. et R.R. HUMPHRIS. - J. Appl. Phys. 35, 1964, p. 251.

(62) C. SELLA. et P. CONJEAUD. - Bull. Soc. Franç. Miner. 81, 1958, p. 34.

(63) L.H. HOLLAND. - "Vacuum deposition of thin films". Chapman and Hall. Londres 1961, p. 143.

(64) P. CONJEAUD. - C.R. 238, 1954, p. 2075.

(65) P. CONJEAUD. - J. Recher. C.N.R.S. 32, 1955.

(66) M. GILLET. - Thèse. Poitiers 1962.

(67) M. CROUTZEILLES. et A. SAULNIER. - Métaux - Corrosion 434, 1961, p. 341.

(68) M. VOLMER. - Z. Electrochem. 35, 1929, p. 555.

(69) J.P. HIRTH. et G.M. POUND. - "Condensation and Evaporation" Progress in materials Science. Paris 1963. Vol. 11.

(70) J.P. HIRTH. - Ann. New York Acad. Scien. 101, 1963, p. 805.

(71) D. WALTON. - J. Chem. Phys. 37, 1962, p. 2182.

(72) J. JAUNET. - D.E.S. Paris 1964.

(73) J.J. TRILLAT. et N. TAKAHASHI. - Acta Cryst. 7, 1954, p. 15.

(74) I.I. KOROBKOV. et D.V. IGNATOV. - Dok. Acad. Naouk SSSR 3, 1958, p. 527.

(75) M. DENOUX. et J.J. TRILLAT. - C.R. 258, 1964, p. 4 683.

(76) A.H. GEISLER. - Acta Met. 1, 1953, p. 260.

(77) D.L. DOUGLASS. et J. VAN LANDUYT. - 9ème Colloque de Métallurgie. Saclay 1965.

(78) J. DEBUIGNE., P. LEHR. et J.P. GUERLET. - 9ème Colloque de Métallurgie. Saclay 1965.

(79) L. DESCHAMPS., H. GERVAIS. et C. LEGRAND. - 60ème exposition de physique. Paris 1964.

(80) F. BARBESINO., R. DI PIETRO., G. PERONA. et R. SESINI. - Energia Nucl. 11, 1964, p. 567.

(81) J. BARDOLLE. - dans "L'Oxydation des Métaux" Tome I p. 150.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LA DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS".

Vu et approuvé :
Paris, le 20 octobre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 135
1966